

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/018766 A1

(51)国際特許分類⁷:

D06N 3/00

(TAKEYAMA,Naohiko) [JP/JP]; 〒694-0041 島根県 大田市 長久町長久イ-446番地 帝人コードレ株式会社内 Shimane (JP). 大浜 大作 (OHHAMA,Daisaku) [JP/JP]; 〒694-0041 島根県 大田市 長久町長久イ-446番地 帝人コードレ株式会社内 Shimane (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2003/010594

(22)国際出願日:

2003年8月21日 (21.08.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(74)代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA,Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(26)国際公開の言語:

日本語

(81)指定国(国内): CN, ID, KR, US.

(30)優先権データ:

特願2002-241906 2002年8月22日 (22.08.2002) JP
特願2002-363495 2002年12月16日 (16.12.2002) JP

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人コードレ株式会社 (TELJIN CORDLEY LIMITED) [JP/JP]; 〒694-0041 島根県 大田市 長久町長久イ-446番地 Shimane (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72)発明者: および

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 竹山直彦



A1

(54)Title: LEATHER-LIKE SHEET AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: 皮革様シート状物およびその製造方法

WO 2004/018766

(57)Abstract: A leather-like sheet which comprises a substrate containing rovings of ultrafine-denier fibers, characterized in that the substrate is composed of (1) the first substrate layer having a structure which is constituted of a polymeric elastomer and rovings of ultrafine-denier fibers and in which the polymeric elastomer surrounds the peripheries of the rovings but is absent inside the rovings and (2) (i) the second substrate layer (A) constituted of rovings of ultrafine-denier fibers or (ii) the second substrate layer (B) having a structure which is constituted of a polymeric elastomer and rovings of ultrafine-denier fibers and in which the polymeric elastomer surrounds the peripheries of the rovings but is absent inside the rovings and the polymeric elastomer surrounding the peripheries of the rovings has a large void area and that in the first and second substrate layers, the structure changes continuously along the direction of thickness of the substrate.

[統葉有]



(57) 要約:

極細纖維束を含む基体よりなる皮革様シート状物であって、該基体は、(1)高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の外周を包囲しつつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しない構造形態を有する第1基体層および(2)(i)極細纖維束より形成される第2基体層(A)または(ii)高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の外周を包囲しつつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しないが、該纖維束の外周を包囲する高分子弾性体の空隙空間の面積が大きい構造形態を有する第2基体層(B)よりなり、(3)第1基体層と第2基体層とは、厚さ方向に沿って構造形態は連続的に変化していることを特徴とする皮革様シート状物。

明細書

皮革様シート状物およびその製造方法

5 発明の詳細な説明

発明の属する技術分野

本発明は、皮革様シート状物およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、高品位外観を有しながら銀面の突っ張り感がないソフトな銀付き調皮革様シート状物であり、天然皮革に類似した銀面の感触を有しあつ折り曲げ時の小皺外観を有する銀付き調の人工の皮革様シート状物およびその製造方法に関するものである。

さらに、本発明は、伸び止め感が強いにもかかわらず、ソフトでかつ低反発である天然皮革の物性に類似した人工の皮革様シート状物およびその製造方法に関するものである。

15

従来の技術

天然皮革の代替物として、繊維と高分子弹性体を用いた人工皮革が皮革様シート状物として広く用いられている。だが、特に銀面を有する銀付き調人工皮革においては、天然皮革に比べて物性面では優れているものの、外観や風合面では不充分な点があった。

例えば銀付き調人工皮革としては、極細繊維と高分子弹性体からなる基体上に、湿式凝固法による多孔ポリウレタン層を表皮として付与した人工皮革（例えば特開平8-41786号公報）や、通常の充実高分子弹性体をラミネート法やグラビア法によって表皮として塗布した人工皮革が知られている。

しかし、湿式凝固法による多孔ポリウレタン層を用いた場合には、表皮層内の繊維をポリウレタンが充分に包囲しておらず、ポリウレタン層に基体を構成する繊維毛羽を抑える働きが弱いという問題や、その毛羽を抑えるためや接着等の物性を向上させるために厚い表皮層とした場合、ゴムライクな風合となり挫掘が大

きいという問題があった。

また、通常の充実高分子弹性体を、ラミネート法やグラビア法を用いて纖維を含む基体上に直接塗布した場合には、表面に存在する高分子弹性体と纖維が接着しているために、その接着面では纖維と高分子弹性体からなる密度の高い変形し
5 にくい層が発生し、突っ張り感が生じるという問題があった。

一方、湿式凝固法による多孔ポリウレタン層を用いた場合でも、その表面には、湿式凝固特有の皮膜層が形成され、通気、透湿が得られにくいという問題があつた。そのため、例えば国際公開第94/20665号パンフレットには、湿式多孔層表面を形成する高分子弹性体の良溶剤を表面に塗布して、人工皮革の表面に
10 開放孔を形成させる方法が開示されている。しかしこのような人工皮革では表面に開孔部を有する充実層を形成することはできるものの、表皮層は湿式法で形成された多孔であるために、三角形状等のさまざまな大きさ、形状の多孔であり、多孔層を薄くできず、高分子弹性体の風合いが勝ったものとなるという問題があつた。さらに、その開孔部は比較的大きく充実層も薄いために、耐水圧について
15 劣っているという問題があった。

また、通常の充実高分子弹性体を、ラミネート法やグラビア法を用いて纖維を含む基体上に直接塗布した場合には、表面に存在する高分子弹性体と纖維が接着しているために、その接着面では纖維と高分子弹性体からなる密度の高い変形し
にくい充実層が発生し、突っ張り感が生じるとともに通気および透湿が悪いとい
20 う問題があった。

一方、人工皮革は天然皮革に比べて物性面の優位性は比較的得られているものの、外観や風合面では高級な天然皮革のレベルに至っていないのが実情であった。そして外観においては、それを解決するために様々な仕上げ方法等が研究され、
25 天然皮革に類似した物やさらには天然皮革では表すことができなかつた外観が数多く提案されてきている。しかし風合面においては様々な研究がなされ非常に柔らかな物も提案されてきてはいるものの、優れた天然皮革の持つ特性である低反発でくたくた感のある非常に柔らかな物は未だ得られていない。

- 例えば特許第3155135号では、少なくとも2種類の高分子重合体からなる極細化可能な複合繊維からウェブを形成し、該ウェブの厚さ方向にニードルパンチングを施して、絡合繊維質基材を作成し、該絡合繊維質基材に高分子弹性体を含浸、凝固させ、その後、該絡合繊維質基材を構成する複合繊維を極細化する
- 5 方法が開示されている。しかしこのような方法で得られた皮革様シート状物は柔らかな物ではあるものの、含浸された高分子弹性体の特性から反発感のあるゴムライクな風合いとなり、天然皮革が有する優れた風合いである、低反発でくたくた感のある非常に柔らかな風合いを持つシート状物は実現することができなかつた。

10

発明が解決しようとする課題

- そこで、本発明の第1の目的は、前記した従来の銀付調皮革様シート状物では持ち得なかった高品位外観を有しながら銀面の突張り感がないソフトな銀付き調皮革様シート状物であり、天然皮革に類似した銀面の感触と、折り曲げ時的小
- 15 鏡外観を有する銀付き調皮革様シート状物およびその製造方法を提供することである。

本発明の第2の目的は、従来の銀付調皮革様シート状物では持ち得なかった通気、透湿、および高品位外観を有する銀付き調皮革様シート状物およびその製造方法を提供することである。

- 20 本発明の第3の目的は、従来の皮革様シート状物では持ち得なかった透湿、耐水圧、および風合いに優れた皮革様シート状物およびその製造方法を提供することである。

- 本発明の第4の目的は、従来の皮革様シート状物では持ち得なかった伸び止め感が強いにもかかわらず、ソフトでかつ低反発である天然皮革の物性に類似した
- 25 皮革様シート状物およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、下記皮革様シート状物一

(I) および皮革様シート状物ー (II) によって達成されることが見出された。

皮革様シート状物ー (I)

極細纖維束を含む基体よりなる皮革様シート状物であって、該基体は、

(1) 高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の

- 5 外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しない構造形態を有する第1基体層および

(2) 極細纖維束より実質的に形成される構造形態を有する第2基体層 (A) よりなり

(3) 第1基体層と第2基体層 (A) とは、厚さ方向に沿って第1基体層の構造

- 10 形態と第2基体層 (A) の構造形態は連続的に変化していることを特徴とする皮革様シート状物ー (I)

皮革様シート状物ー (II)

極細纖維束を含む基体よりなる皮革様シート状物であって、該基体は、

(1) 高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の

- 15 外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しない構造形態を有する第1基体層および

(2) 高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しないが、第1基体層に比べて該纖維束の外周を包囲する高分子弾性体の空隙空間の面積が大きい構造

- 20 形態を有する第2基体層 (B) よりなり、

(3) 第1基体層と第2基体層 (B) とは、厚さ方向に沿って第1基体層の構造形態と第2基体層 (B) の構造形態は連続的に変化していることを特徴とする皮革様シート状物ー (II)

- 25 前記した本発明の皮革様シート状物ー (I) および (II) は、いずれも第1基体層および第2基体層より構成され、両シート状物は、第1基体層の構造形態が同じである点において共通している。すなわち、第1基体層は、高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体がその纖維束の外周を包囲しかつ纖

維束の内部には高分子弾性体が存在しない構造形態である。

この第1基体層における構造形態は、皮革様シート状物をその表面に対して直角方向にカットした時のその断面を電子顕微鏡写真を撮り、その写真により判定することができる。

- 5 次に本発明の皮革様シート状物ー(I)および(II)について、それらの構造および製造方法について、さらに詳細に説明する。先ず皮革様シート状物ー(I)について説明し、それに続いて皮革様シート状物ー(II)について説明する。

なお、本明細書において、下記用語はそれぞれ下記の意味を有する。

- 10 (i) 皮革様シート状物またはシート状物

極細纖維束および高分子弾性体より形成され、本発明の第1基体層および第2基体層よりなるものを意味する。従って皮革様シート状物ー(I)および(II)を含む。また第1基体層の表面側には表皮層が形成されたものあるいは形成されていないもののいずれをも含む。

- 15 (ii) 繊維シート

溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型繊維から形成されたシートを意味する。シートは例えば海島型繊維よりなる不織布形態であり、高分子弾性体は含浸されてはいない。また海島型繊維は極細化されてもいい。

- 20 1) 皮革様シート状物ー(I)の構造およびその製造方法

皮革様シート状物ー(I)は、下記(1)～(3)の要件よりなることを特徴としている。

(1) 高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しない構造形態を有する第1基体層および

(2) 極細纖維束より実質的に形成される構造形態を有する第2基体層(A)よりなり

(3) 第1基体層と第2基体層(A)とは、厚さ方向に沿って第1基体層の構造

形態と第2基体層（A）の構造形態は連続的に変化している。

前記皮革様シート状物-（I）（以下“シート状物-（I）”と略記することがある）は、極細纖維束および高分子弹性体とから形成されるシート状物であって、高分子弹性体がシート状物の一方の表面に層として存在する含浸層と、高分子彈

- 5 性体が存在しない未含浸層の2つの層を有している。この含浸層と未含浸層とは、シート状物の表面に対して直角方向にカットした時の断面に写真により判別することができる。このシート状物-（I）の含浸層において、極細纖維は集束体として存在し、その集束体はその外周を高分子弹性体が包囲しあつ集束体の内部には高分子弹性体は存在しない構造形態を有している。一方未含浸層は、高分子彈
10 性体が存在しないので実質的に極細纖維束より実質的に形成される。

シート状物-（I）における極細纖維束を形成する極細纖維は、0.2 d t e x以下、好ましくは0.1 d t e x以下、特に好ましくは0.0001～0.05 d t e xの纖度を有する。また、そのような極細纖維の例としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル纖維、ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン1.2などのポリアミド纖維を挙げることができる。さらに本発明のシート状物-（I）ではこの極細纖維が束として集合している極細収束として纖維が存在していることが必要である。例えばこのような極
15 細集束纖維としては、溶剤溶解性の異なる2成分以上の重合体組成物から複合紡糸法または混合紡糸法などにより海島型纖維として紡糸して得た多成分纖維の海
20 成分を溶解除去し極細化した纖維である。ただし該極細纖維は、束状を形成し、一つの束に極細纖維が好ましくは、10本から5,000本、さらに好ましくは、100本から2,000本含まれていることが好ましい。

本発明のシート状物-（I）は極細纖維束と高分子弹性体からなるものであるが、高分子弹性体を含浸させる極細纖維を主とする纖維シートは、纖維全部が極
25 細纖維ではなく一部に極細纖維を含むものでもよい。このような基体としては織編物であってもよいが、風合を向上させるためには不織布が主体であり、織編物は補強用として一部に含むか、全く含まないことが好ましい。

さらに、本発明の皮革様シート状物-（I）で用いられる高分子弹性体として

は、ポリウレタン樹脂エラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン樹脂・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、ステレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、これらの中でもポリウレタン樹脂エラストマー、ポリウレアエラストマーおよびポリウレタン樹脂・ポリウレアエラストマー等のポリウレタン樹脂系高分子が好ましい。

この第1基体層（含浸層）に存在する高分子弾性体の100%伸長モジュラスは、200～5,000N/cm²であることが好ましく、さらに好ましくは、300～4,000N/cm²であり、特に好ましくは、400～3,000N/cm²である。¹⁰ 100%伸長モジュラスが、200N/cm²未満の場合には得られた基体は柔軟性に富むが、耐熱性、耐溶剤性等が減少する傾向にある。逆に5,000N/cm²を超える場合には得られたシート状物の風合いが硬くなる傾向にある。高分子弾性体の100%伸長モジュラスを好ましい範囲に調整する方法としては、例えばポリウレタン樹脂エラストマーを用いる場合、ポリマー中の有機ジイソシアネート含有量と鎖伸長剂量を調整することによって容易に行うことができる。

また、この第1基体層（含浸層）の高分子弾性体は、充実型または独立多孔型であることが好ましい。湿式凝固法などによって得られる連続多孔質の場合には、得られた皮革様シート状物の伸び止め効果が減少する傾向にある。

本発明の皮革様シート状物ー（I）は、高分子弾性体が一方の面から25μm以上 の深さまで存在する第1基体層（含浸層）と、高分子弾性体が存在しない第2基体層（A）である未含浸層の両方が存在するものであるが、さらにはこの第1基体層（含浸層）の厚さは、表面から25～300μmであることが好ましく、さらには50～250μm、もっとも好ましくは75～200μmの厚さである。²⁰ これが好ましい。このとき高分子弾性体の存在する層が薄くなると得られるシート状物の強度が弱くなり、さらに加工中の伸び止め性も低下し、縦方向に伸びてしまう等の傾向にある。一方層が厚くなると強く腰のある風合いにはなるが、堅くなる傾向にある。特に伸び止め性に優れている含浸層の高分子弾性体が充実型

や独立多孔型の場合には、連続多孔の高分子弹性体を用いている場合よりも堅くなる傾向にあるので、含浸層はより薄くする必要がある。

- また、この第1基体層（含浸層）における纖維と高分子弹性体の比率は、重量で5：95～95：5の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは10：9
5 0～50：50、特に好ましくは15：85～40：60の範囲であることが好ましい。このとき高分子弹性体の比率が少ないと、得られるシート状物の強度が弱くなる傾向にある。一方高分子弹性体の比率が多いと、得られるシート状物の風合いは堅くなる。特に高分子弹性体が充実型の場合には、その特性から反発性の強いシート状物となる傾向にある。
- 10 本発明の皮革様シート状物ー（I）は、纖維から実質的になり高分子弹性体の存在しない第2基体層（A）である未含浸層が存在する。本発明では、第2基体層（A）が存在することによって、表裏の応力の分布に勾配ができ、バランスがよくなつて低反発で非常に風合いのよい物が得られる。さらにはその第2基体層（A）の纖維目付は30～500g/m²の範囲にあることが好ましく、もっと
15 好ましくは40～400g/m²の範囲であり、特には、50～300g/m²の範囲であることが好ましい。第2基体層（A）の目付が低くなると、従来の皮革様シート状物とほぼ同様の特性となり、伸び止め性とソフト性を両立させることが困難な傾向にある。一方、第2基体層（A）の目付が多くなりすぎると不織布と差が少なくなり伸び止め性が低下する傾向にある。
- 20 本発明の皮革様シート状物ー（I）は、上記のような第1基体層である含浸層と第2基体層（A）である未含浸層からなるものであるが、その最も特徴的な点は、第1基体層内では極細纖維が纖維束状態で存在し、高分子弹性体が該纖維束の外周を包囲してはいるが、纖維束の内部には高分子弹性体が存在していない構造形態を有することである。
- 25 本発明と異なり、含浸層内に極細纖維が纖維束ではなくそのまま極細単纖維の状態で侵入している場合には、極細単纖維が高分子弹性体中に密に存在し、極細単纖維に補強された高分子弹性体が硬く変形しにくいものとなりやすい。また、たとえ纖維と高分子弹性体を何らかの手段で非接合化したとしても、極細単纖維

- の状態で侵入している場合には、極細纖維と高分子弾性体の距離が短く纖維の自由度が低くなり、かなり固い構造物である層が形成される傾向にある。それに比して本発明のように極細纖維が纖維束で存在する場合には、纖維束内の纖維密度が高くなる分全体の纖維目付に比して纖維間空隙が大きくなり、高分子弾性体が
- 5 大きな塊で存在し、弾性体としての性質が強く引き出され、変形しやすくなる。また、本発明では高分子弾性体は纖維束を包囲して、纖維束内部に高分子弾性体が存在しないので、極細纖維束と高分子弾性体間の距離が大きく、纖維束の自由度が大きくより柔軟な構造物となり、柔軟な風合を実現できるのである。
- 本発明の皮革様シート状物ー（I）では、高分子弾性体が纖維束を包囲してい
- 10 るので、シート状物の小変形時には高分子弾性体のみが変形し小さな応力だけが発生するが、さらなる変形時には補強纖維である纖維束に変形が伝達され、大きな応力が発生する。このような現象が発生するためには、纖維束が高分子弾性体に充分に囲まれていることが必要であり、できればその断面がほぼ円形であることが好ましい。例えば纖維束の周辺の高分子弾性体に割れ目が存在していたり、
- 15 その纖維束周囲の空間に、纖維束への応力が伝わりにくい部分や方向が存在すると、シート状物が大変形した時のみしか纖維束と高分子弾性体の複合効果が発生しないので好ましくない。

さらには皮革様シート状物ー（I）の表面に対する直角断面において纖維束を包囲している高分子弾性体の空隙空間を、極細纖維束が面積にして40～80%

20 占めていることが好ましく、さらには45～70%、最も好ましくは45～60%を占めている状態が好ましい。纖維束周辺の空隙空間が大きすぎると纖維束への応力が伝わりにくく、伸び止め感の低いものとなる傾向にあり、逆に空隙空間が小さすぎると硬くなる傾向にある。纖維束と高分子弾性体とがこのような構造形態をとるためには、極細纖維束と高分子弾性体からなる第1基体層は、充実

25 層であることや、または空隙が連続していない独立多孔構造をとることが好ましい。

本発明の皮革様シート状物ー（I）は、その構造から非常にソフトで低反発なものである。ここで、低反発感の代用特性である折り曲げ回復率は、75%以下

であることが好ましく、さらには60%以下、もっとも好ましくは55%以下であることが望ましい。折り曲げ回復率は、幅1cmのサンプルを含浸層を下側にして置き、端1cmを180°折り曲げ、荷重9.8Nをかけた状態で1時間放置し、荷重を取り除いた後30秒後の回復率を、180°を100%として

- 5 示したものであり、折れたままの状態の場合を0%とする。この折り曲げ回復率の値が小さいほど、反発感のないくたくたな柔らかさであることを示している。

また、本発明の皮革様シート状物ー(I)は、その表面が銀付調や立毛を有するスウェード調やヌバック調であることも好ましい。ここで銀付調である皮革様シート状物とは、第1基体層がシート状物の一方の表面側に偏在し、その偏在した側の表面が銀付調であるものであり、立毛を有する皮革様シート状物とは、第1基体層がシート状物の一方の表面側に偏在し、その偏在した表面側の最表面が極細纖維を立毛させたものである。

- このような本発明の皮革様シート状物ー(I)は、下記の製造方法によって得ることができる。すなわち、(i) 溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維から実質的に形成された纖維シート上に、高分子弹性体溶液を一方の表面に塗布し含浸層を形成させ、高分子弹性体を凝固させ、次いで海島型纖維の海成分を溶解しうる溶剤を使用して海成分を溶解除去する方法や、または(ii) 溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維からなる纖維シート上に、その両面の中心部に未含浸層が発生するように高分子弹性体溶液を塗布して含浸層を形成させ、高分子弹性体を凝固させ、次いで海島型纖維の海成分を溶解しうる溶剤を使用して海成分を溶解除去し、その後未含浸層部分でスライスして2分割する方法である。

前記(i)および(ii)の方法により、極細纖維が纖維束状態で存在し、高分子弹性体が該纖維束を包囲してはいるが、纖維束内部に高分子弹性体が存在していない構造形態を有する第1基体層および極細纖維より実質的に形成される構造形態を有する第2基体層(A)よりなるソフトで低反発な皮革様シート状物ー(I)を製造することができる。

溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島

型繊維としては、例えば具体的には、溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分の重合体組成物から複合紡糸法または混合紡糸法などにより紡糸し、海島型繊維としたものである。このとき島成分の纖度は特に規定する必要はないが、好みしくは、0.2 d tex以下、さらに好みしくは、0.1 d tex以下、特に
5 好みしくは、0.0001～0.05 d texの纖度であることが好みしい。

また、そのような溶剤溶解性の異なる2成分以上の重合体組成物の好みしい組み合わせとしては、不溶解成分としてポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンテレフタレートなどのポリエステルを選定したときには易溶解成分としてポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレンなどのポリオレフィン類が、不溶
10 解成分としてナイロン6、ナイロン66またはナイロン12などのポリアミドを選定した時には易溶解成分としてポリエステル類またはポリオレフィン類が好みしく選定される。

このような極細繊維形成性の海島型繊維から実質的になる繊維シートとしては、シート状であれば特に制限されるものではなく、各種織編物や不織布のいずれで
15 もよいが、風合面から不織布をベースとするものであることが好みしい。例えば繊維を不織布化するには、公知のカード、レーヤー、ニードルロッカー、流体絡合装置などを用いることができ、交絡繊維密度の高い緻密に3次元絡合した不織布を得ることができる。

さらに、ここで得られた繊維を該絡合化した不織布の繊維シートを高分子弾性
20 体溶液の塗布前に、海島型繊維を構成する海成分の軟化温度以上、島成分の軟化温度未満で、あらかじめ海島型繊維からなるシートの表面をプレスすることで厚みと表面を整えることが好みしい。ここで厚みを整えることで最終的に得られる製品の厚みをコントロールすることができる。さらに、表面を整えることにより製品面の平滑性をコントロールすることもできる。加熱と加圧の条件を調整する
25 ことにより、高分子弾性体溶液の浸透度合いを調整することができる。整えられた面が融着などで膜などを形成する場合、高分子弾性体溶液はほとんど浸透されず、一方融着などで膜などができず最表面の繊維密度も低い場合、高分子弾性体溶液はよく浸透される。

本発明では、このようにして得られた極細繊維形成性の海島型繊維よりなる繊維シートの一方の整えられた面から 25～300 μm の範囲に、該海島型繊維を空隙無く包囲する高分子弹性体を含む含浸層を形成することが必要である。例えば繊維シートへの高分子弹性体溶液の浸透度合いを調整するなどの方法により含
5 浸層の厚さを調整する。

また、ここで高分子弹性体は、一部に気泡などの独立発泡が繊維の周辺に存在することは構わないが、基本的に海島型繊維と高分子弹性体には空隙が無いことが好ましい。空隙があった場合には、最終的に高分子弹性体が極細繊維束の外周をうまく包囲することができない。さらには繊維と高分子弹性体間には空隙が無
10 いことに加えて接着もしていないことが好ましい。

このような含浸層を成形するためには、高分子弹性体溶液の凝固方法が乾式法であることが好ましい。例えば繊維シート上に直接高分子弹性体を塗布するコート法や、転写紙上に塗布してから繊維シートに接着層を含浸させるラミネート法などを用いることができる。なかでも繊維シートの一方の面から高分子弹性体の
15 有機溶剤溶液または分散液（水性エマルジョンを含む）を塗布し、繊維シート中に充分しみこませた後、加熱乾燥により凝固させることが好ましい。さらに含浸深さを調整するために塗布回数は1回ではなく、複数回、例えば2～5回に分けて塗布、乾燥を繰り返し行うことにより、より表層に近い部分の高分子弹性体の含浸量を高くすることができ、風合いを向上させることができる。

20 このとき塗布させる高分子弹性体液の固型分濃度は、5～50重量%であることが好ましい。さらには、7～30重量%であることがより好ましく、もっとも好ましくは10～20重量%であることが望ましい。5重量%より低い濃度だと高分子弹性体溶液の粘度が低すぎて基材中へ浸透しすぎたり繊維シート表面を流れてうまく均一に浸透させることができなかったりと加工上困難である上に、う
25 まく付与できた場合もその含浸層は、繊維シートの一方の面から25 μm以下となることが多い。一方高濃度になるほど高分子弹性体溶液の粘度が高くなる傾向があり、繊維シートへの浸透度合いのバランスが崩れやすく、均一に高分子弹性体を付与することが困難となる傾向にある。特に固型分濃度が高すぎると高分子

弾性体の量が多くなりすぎ反発感のある腰のある風合いとなりやすく、本発明の目標とするソフトで低反発なシート状物を得ることが困難となってしまう傾向にある。

さらに、ここで付与される高分子弾性体溶液の粘度とその表面張力によってそ
5 の繊維シートへの浸透度合いを調整することができる。高分子弾性体溶液の粘度
は、その濃度を調整するほかに一般的な増粘剤を用いることもできる。また、高
分子弾性体溶液の表面張力をコントロールするにはその溶液中に種々の添加剤を
用いることで調整することができる。

さらに本発明では、その含浸層の偏在した側の表面は皮革様として適した外観
10 とすることが好ましく、そのために表皮層を形成させることができる。その方法
は、公知のいずれの方法を用いることもできる。

製造方法では、次いで海島型繊維の海成分を溶解する溶剤を用いて、その海成
分を除去する。この溶剤は、極細繊維の島成分を溶解しないことが必要であり、
含浸層に用いられている高分子弾性体を少量なら溶解してもよいが、できれば溶
15 解しないことが好ましい。このように海島型繊維の海成分を除去することにより、
含浸層において高分子弾性体が島成分の極細繊維とは非接合状態となる構造が形
成される。より具体的には、例えば島成分にナイロンを、海成分にポリエチレン
を用いた場合には、トルエンを用いることが好ましい。抽出効率を高めるために
加熱した溶剤を用いるのも好ましい方法である。

20 さらに、本発明の製造方法においては、溶剤溶解性の異なる 2 もしくはそれ以
上の成分からなる極細繊維形成性の海島型繊維よりなる繊維シートに、該海島型
繊維を空隙無く包囲する該高分子弾性体からなる含浸層を繊維シートの両方の面
から 25~300 μm の範囲に形成し、次いで海島型繊維の海成分を溶解しうる
溶剤を用いて海成分を溶解除去した後、その厚みの中央部分（未含浸層）でスラ
25 イスする方法についても提案している。

このスライスする方法により、高い生産性が得られるとともに、薄地の加工に
おいて安定した高い加工性が得られる。本発明品の薄地の製造において片側のみ
使用して作成する方法では海島型繊維の海成分を溶解する溶剤を用いて海成分を

除去する工程においてその纖維シートの柔らかさから皺が発生したり、機械張力で伸びてしまったりと加工性に問題が生じ易い傾向があった。両面に樹脂を付与したものは皺が発生せず、その加工性は安定している。さらに両面含浸法では、工程途中のロール表面に接する未含浸部が存在しないために、それによる毛羽等
5 の発生が少なく、工程安定性が高くなる傾向にある。

ここで得られた皮革様シート状物ー(I)の一つとして立毛タイプの外観を持つ物は、さらに、その含浸層の存在する表面に高分子弹性体をグラビア処理したり、バフィングを行うことにより起毛加工を施し、必要に応じて染色、柔軟剤付与、揉み加工することができる。

10 一方、得られた皮革様シート状物ー(I)のもう一つとして銀面タイプの外観を持つ物は、さらに、その含浸層の存在する表面に皮革様として適した外観をもった高分子弹性体の表皮層を付与することで作成できる。表皮層の形成方法としては、公知のいずれの方法を用いることもでき、例えば高分子弹性体からなる溶液や分散液を、シート状物上にラミネートあるいはコーティングすることにより
15 銀付調である表皮層とすることができる。さらにこのようにして得られた銀付調の表面に必要に応じて高分子弹性体をグラビア処理したり、エンボス処理したりし、最表面をさらに整えることも好ましい。

また、本発明の製造方法では、このようにして得られたシート状物に揉み加工を施すことも好ましい。揉み加工の方法としては、例えばシート状物をクランプ
20 に把持し、一方のクランプをシートに揉み変形が加わるように駆動させる方法、あるいは2つの組み合わせた突起を有するステーの間にシート状物を通しシート状物に突起を押し込みながら揉みほぐしを行う方法等が挙げられる。

このようにして得られた本発明の皮革様シート状物ー(I)は、従来の皮革様シート状物では持ち得なかった天然皮革の持つ特徴である伸び止め感の強さと低
25 反発でくたくた感のある非常に柔らかな風合いを有する物となる。

2) 皮革様シート状物ー(II)の構造およびその製造方法

皮革様シート状物ー(II)は、下記(1)～(3)の要件よりなることを特徴としている。

- (1) 高分子弹性体および極細纖維束より形成され、高分子弹性体が該纖維束の外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弹性体が存在しない構造形態を有する第1基体層および
- (2) 高分子弹性体および極細纖維束より形成され、高分子弹性体が該纖維束の外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弹性体が存在しないが、第1基体層に比べて該纖維束の外周を包囲する高分子弹性体の空隙空間の面積が大きい構造形態を有する第2基体層（B）よりなり、
- (3) 第1基体層と第2基体層（B）とは、厚さ方向に沿って第1基体層の構造形態と第2基体層（B）の構造形態は連続的に変化している。
- 10 前記皮革様シート状物ー（II）（以下“シート状物ー（II）”と略記することがある）は、高分子弹性体が極細纖維束の外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弹性体が存在しない構造形態を有する第1基体層と、高分子弹性体が極細纖維束の外周を包囲しかつ該纖維束の内部には高分子弹性体が存在しないか第1基体層に比べて該纖維束の外周を包囲する高分子弹性体の空隙空間の面積が大きい構造形態を有する第2基体層（B）よりなる。
- この第1基体層および第2基体層（B）における極細纖維束の外周を包囲する高分子弹性体の空隙空間の面積は、シート状物の表面に対して直角方向にカットした時の断面の写真より判別することができる。すなわち第1基体層および第2基体層（B）のいずれも極細纖維束の外周は高分子弹性体より包囲されているが、
- 20 その空隙空間に対する極細纖維束の占める面積の割合が第1基体層の割合よりも第2基体層（B）の割合が大きい。言い換えると極細纖維束の外周を包囲している高分子弹性体の空隙空間の面積に対して極細纖維束の占める面積の割合は第1基体層よりも第2基体層（B）の方が小さい。
- 本発明の皮革様シート状物ー（II）における第1基体層および第2基体層（B）を形成する極細纖維束は、後述する皮革様シート状物の製造方法から明らかのように、溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維に、海成分を溶解する溶剤を使用して、海成分を溶解除去することにより形成される。

皮革様シート状物ー（II）における極細纖維束の纖維の纖度と種類は前述したシート状物ー（I）と実質的に同じである。すなわちシート状物ー（II）における極細纖維束を形成する纖維は、0.2 d t e x以下、好ましくは0.1 d t e x以下、特に好ましくは0.0001～0.05 d t e xの纖度を有する。また、

- 5 そのような極細纖維の例としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル纖維；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド纖維を挙げることができる。さらにこの極細纖維が束として集合している極細収束として纖維が存在していることが必要である。例えばこのような極細集束纖維としては、溶剤溶解性の異なる2成分以上の重合体組成物
10 から複合紡糸法または混合紡糸法などにより海島型纖維として紡糸して得た多成分纖維の海成分を溶解除去し極細化した纖維である。ただし該極細纖維は、束状を形成し、一つの束に極細纖維が好ましくは、10本から5,000本、さらに好ましくは、100本から2,000本含まれていることが好ましい。

- 極細纖維束を含むシートとは、上記のような極細纖維束を含んだシート状物で
15 あれば特に制限はなく、纖維全部が極細纖維束ではなく一部に極細纖維束を含むものでもよい。このような基体としては織編物であってもよいが、風合を向上させるためには不織布が主体であり、織編物は補強用として一部に含むか、全く含まないことが好ましい。

- さらに、シート状物ー（II）の第2基体層（B）は、纖維束に高分子弹性体を
20 充填したシート状物であることが好ましい。このような場合の高分子弹性体／纖維の比率は、30～80重量%であることが好ましく、最も好ましくは40～60重量%の範囲である。

- また充填される高分子弹性体としては、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、
25 アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、ステレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、なかでもポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー等のポリウレタン系高分子が好ましい。

このときの、第2基体層（B）の高分子弾性体は、後に述べる第1基体層の高分子弾性体と同じであっても、異なっていても構わないが、好ましくは第1基体層の高分子弾性体とは異なり、多孔質高分子弾性体であることが好ましい。すなわちこの第2基体層（B）としては、極細繊維束と高分子弾性体からなるもので

- 5 あることが、さらには具体的に最も好ましい例としては、高分子弾性体が湿式凝固法による多孔質ポリウレタンであることである。

上記の第2基体層（B）に用いる高分子弾性体の100%伸長モジュラスは、
390～3,000N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラス
が、390N/cm²未満の場合には得られたシート状物は柔軟性に富むが、耐
10 熱性および耐溶剤性等が減少する傾向にある。逆に3,000N/cm²を超える場合
には得られたシート状物の風合いが硬くなる傾向にある。高分子弾性体の
100%伸長モジュラスを好ましい範囲に調整する方法としては、例えばポリウ
レタンエラストマーを用いる場合、ポリマー中の有機ジイソシアネート含有量と
鎖伸長剂量を調整することによって容易に行うことができる。

- 15 さて本発明の皮革様シート状物ー（II）は、第2基体層（B）の表面側に第1
基体層を有するものであるが、その第1基体層に用いる高分子弾性体としては、
ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレ
アエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラスト
マー、スチレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、なかでもポリウレ
20 タンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラス
トマー等のポリウレタン系が好ましい。100%伸長モジュラスは390～1,
500N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが、390N
/cm²未満の場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、
耐熱性、耐溶剤性等が減少する傾向にある。逆に、1,500N/cm²を超える場合
には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなる傾向や、耐屈曲性、低
25 温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。

また、第1基体層に用いる高分子弾性体は耐溶剤性が高いことが好ましい。よ
り具体的な例を挙げると、80℃の熱トルエン中に3分間浸漬した後の重量減少

率が15重量%以下であることが、さらには10重量%以下であることが、最も好ましくは7重量%以下であることが好ましい。

第1基体層に用いられる高分子弾性体は、耐溶剤性として耐トルエン溶解性に加えて、耐DMF溶解性を有することが好ましい。このような高分子弾性体としては架橋タイプのものが挙げられ、例えば2液タイプのポリウレタンなどが挙げられる。このような耐DMF溶解性を有することにより、第2基体層の補強などの目的で、DMFに溶解している湿式用のポリウレタン樹脂などを任意の段階で処理することが可能となる。

本発明の皮革様シート状物ー(II)は、上記のような第1基体層と第2基体層(B)からなるものであるが、このシート状物ー(II)の最も特徴的な点は、第1基体層および第2基体層(B)において極細纖維が纖維束状態で存在し、高分子弾性体が該纖維束の外周を包囲してはいるが、纖維束の内部には高分子弾性体が存在していないことである。逆に極細纖維が纖維束ではなくそのまま極細単纖維の状態で侵入している場合には、極細単纖維が高分子弾性体間に密に存在し、
15 極細単纖維に補強された高分子弾性体が変形しにくいものとなりやすい。また極細纖維と高分子弾性体間の距離も短く、纖維や高分子弾性体の自由度が低くなり、どうしても固い構造物である層が形成される傾向にある。それに比して極細纖維が纖維束で存在する場合には、高分子弾性体が纖維束を包囲して、纖維束内部に高分子弾性体が存在しないので、纖維目付に比して纖維間空隙が大きく、纖維で
20 補強されていない高分子弾性体が比較的大きな塊で存在し、弾性体としての性質が強く引き出され変形しやすい。また、極細纖維と高分子弾性体間の距離が大きく、纖維の自由度が大きくより柔軟な構造物となり、柔軟な風合を実現できる。

本発明のシート状物ー(II)では、高分子弾性体が纖維束を包囲しているので、シート状物ー(II)の小変形時には高分子弾性体のみが変形し小さな応力だけが
25 発生するが、大変形時には補強纖維である高分子弾性体に包囲されている纖維束に変形が伝達され、大きな応力が発生する。このような現象が発生するためには、纖維束が高分子弾性体に充分に囲まれていることが必要であり、できればその断面がほぼ円形であることが好ましい。例えば纖維束の周辺の高分子弾性体に割れ

目が存在していたり、その纖維束周囲の空間に、纖維束への応力が伝わりにくい部分、方向が存在すると、高分子弹性体が大変形した時のみ纖維の複合効果が発生するので好ましくない。

- さらにはシート状物ー（II）の表面に対する直角断面において、第1基体層に
- 5 おける纖維束の外周を包囲している高分子弹性体の空隙空間の面積に対する極細
纖維束の占める面積が40～80%であることが好ましく、さらには45～70%，最も好ましくは45～60%である状態が好ましい。

- また、シート状物ー（II）の表面に対する直角断面において、第2基体層
(B) における纖維束の外周を包囲する高分子弹性体の空隙空間の面積に対する
- 10 纖維束の占める面積が第1基体層のその面積割合よりも小さいことが好ましく、
殊に40%未満が好適であり、35%以下が特に好ましい。纖維束周辺の空隙空
間が大きすぎると纖維束への応力が伝わりにくく、伸び止め感の低いものとなる
傾向にあり、逆に空隙空間が小さすぎると硬くなる傾向にある。

- また、本発明の皮革様シート状物ー（II）の第1基体層の密度は0.6 g/cm³以上であることが好ましい。さらには0.8 g/cm³以上、最も好ましくは1.0 g/cm³以上であることが好ましい。上限は高分子弹性体の密度によ
るが、一般的には1.4 g/cm³以下である。密度が低すぎる場合には高分子
弹性体が必要以上に変形しやすくなり、伸び止め感の低いものとなる傾向にある。
さらには第1基体層の厚さが、10～200 μmであることが好ましく、さらには
20 20～100 μmであることが最も好ましい。密度や厚さが小さいと表面物性
が低下する傾向にあり、逆に大きいと折り曲げ時の小皺外観等の高級外観が低下
する傾向にある。

- さらに本発明のシート状物ー（II）の第1基体層は、その表面に薄い表皮層が
形成されていてもよく、この表皮層によって表面への極細纖維の毛羽発生を防ぐ
25 ことができる。

さらには、表皮層の全体、または一部が架橋タイプの高分子重合体から構成さ
れていることも好ましい。架橋タイプを用いることによりその表面強度や耐溶剤
性を高めることができる。

次に皮革様シート状物ー(II)の製造方法について説明する。皮革様シート状物ー(II)は、溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維から形成された纖維シート中に、高分子弾性体(a)溶液を含浸させて高分子弾性体を凝固してシート基材を得、このシート基材の表面にその表面層における海島型纖維を空隙なく包囲する高分子弾性体(b)からなる表面層を形成させ、次いで海島型纖維の海成分を溶解しうる溶剤を使用して海成分を溶解除去することを特徴とする方法によって製造することができる。

5 極細纖維形成性の海島型纖維から形成された纖維シートは、前記シート状物ー(I)の製造方法において説明したものと同じものが使用できるのでここでは説
10 明を省略する。

纖維シート中に、高分子弾性体(a)溶液を含浸させて高分子弾性体(a)を凝固してシート基材を作る。この高分子弾性体(a)の凝固により、第2基体層(B)となる層が形成される。次いでそのシート基材の表面にその表面層における海島型纖維を空隙なく包囲する高分子弾性体(b)からなる表面層を形成させる。この表面層は、次の工程における海成分の溶解除去によって第1基体層となる。

15 繊維シートに含浸させる高分子弾性体(a)は多孔を有するものとすることが好ましく、最も好ましくは公知のポリウレタン湿式凝固法で得られるような密度が 0.5 g/cm^3 以下となる多孔高分子弾性体であることが好ましい。
20 次いで本発明の製造方法では、極細纖維形成性の海島型纖維を含む基材上に、該海島型纖維を空隙無く包囲する高分子弾性体(b)からなる表面層を形成することが必要である。一部に気泡などの独立孔が纖維の周辺に存在することは構わないが、基本的に海島型纖維と高分子弾性体には空隙が無いことが好ましい。空隙があった場合には、最終的に高分子弾性体(b)が極細纖維束の外周をうまく包囲することができない。さらには纖維と高分子弾性体間には、空隙は無く、接着もしていないことが好ましい。

25 表面層の形成方法としては、高分子弾性体(b)からなる溶液や分散液を、基材上にラミネートあるいはコーティングすることにより表面層とすることができます

- る。最も好ましい方法は、ラミネート法であり、具体的には、例えば高分子弹性体（b）からなる溶液を離型紙上に流延し、ついで乾燥してフィルム化し、その後接着層となる高分子弹性体の溶液を再塗布し、その溶液が乾燥する前に基材と張りあわせ、加熱により乾燥、接着を行う方法である。この場合には表面層は、
- 5 海島型繊維を含む層と、海島型繊維を含まない層の二層から形成されており、表面層が薄い場合にも繊維の毛羽が表面にでない利点がある。

本発明の第1基体層に用いる高分子弹性体（b）は、上記第2基体層の形成に好ましく用いられる高分子弹性体（a）と同様なものを用いることができるが、100%伸長モジュラスは390～1,500N/cm²であることが好ましい。

10 100%伸長モジュラスが小さい場合には得られた皮革様シート状物ー（II）は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が低下する傾向にあり、逆に大きい場合には得られた皮革様シート状物ー（II）の風合いが硬くなり、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。

また、この高分子弹性体（a）および（b）は、後の工程で用いる、海島型繊維の海成分のみを溶解しうる溶剤中に、浸漬した後の重量減少率が15重量%以下であることが好ましい。さらには10重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは7重量%以下であることである。重量減少率は小さい方が、処理後の表面外観をより良好とする傾向にある。重量減少率が大きすぎる場合、海島型繊維の海成分のみを溶解する該溶剤中で溶解現象が起こってしまい、シート状物の

15 20 表面外観を維持しにくい傾向になる。

さらに、表面層の高分子弹性体（b）は、海島型繊維の海成分のみを溶解する溶剤中で面積膨潤率2～160%の膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することで面積変化率において5%以下となりほぼ元の形状に戻る物を選定し用いることが好ましい。海島型繊維の海成分を溶解しうる溶剤中で面積膨潤率が大きい高分子弹性体は、その溶剤中で分子量の低い部分やその溶剤に対して溶解性のある部分の一部、またはその大半が溶解されてしまいフィルムとしての形状を維持することができなくなる傾向にある。また、そうならない場合でも繊維の海成分のみを溶解する溶剤中で面積膨潤率が大きい場合には、その膨潤時の変形が大きく処

理後にその表面にシワ等の跡がランダムに残り不安定で外観の悪いシート状物になってしまう傾向にある。

ここで、重量減少率や面積膨潤率を求める場合には、高分子弹性体の厚さ 20

0 μm のフィルムを作成し、処理を行う海島型繊維の海成分を溶解しうる該溶剤

- 5 中に 3 分間浸漬した後のフィルムの面積および乾燥重量を測定する。例えば海成分としてポリエチレンを用いた場合には、溶剤としてはトルエンなどを用いて測定する。また、測定温度としては処理時の温度を用いればよく、例えば熱トルエンを用いる時は 80 °C が適当である。

本発明の製造方法では、次いで海島型繊維の海成分を溶解する溶剤を用いて、

- 10 その海成分を除去する。この溶剤は、極細繊維の島成分を溶解しないことが必要であり、高分子弹性体を少量であれば溶解してもよいが、できれば溶解しないことが好ましい。このように海島型繊維の海成分を除去することにより、高分子弹性体が島成分の極細繊維束とは非接合状態となる構造が形成される。より具体的には、例えば島成分にナイロンを、海成分にポリエチレンを用いた場合には、トルエンを用いることが好ましい。抽出効率を高めるために加熱した溶剤を用いるのも好ましい方法である。

またこのとき、海島型繊維の海成分を除去するのに併せてシート基材部分を元の面積より収縮させることが好ましい。シート基材を構成する不織布の密度とその不織布に含浸される高分子弹性体のモジュラスおよびその含浸量によってその

- 20 収縮度合いを調整することができる。不織布の密度を低く、また高分子弹性体のモジュラスを低く、さらにその含浸量を少なくすると収縮が大きくなる傾向になり、反対に不織布密度を高く、また高分子弹性体のモジュラスを高く、さらにその含浸量を多くすると収縮しにくい傾向となる。そこでこれらの条件を最適化し、シート基材部分を元の面積から 2~20 % 収縮させることが好ましい。さらに好ましくは 2~12 % の範囲で収縮させることが望ましく、最も好ましくは 2~7 % の範囲で収縮させることが望ましい。

一方、高分子弹性体は、繊維の海成分を溶解しうる溶剤中で面積膨潤率で 2~100 % の膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することで面積変化率が 5 % 以下、

さらに好ましくは2%以下となり、ほぼ元の形状に戻ることが好ましい。

そして、シート基材の収縮率から表面層の収縮率を引いた時の値は、1~2.5%であることが好ましい。さらには20%以下、最も好ましくは2~10%であることが好ましい。このようにシート基材の収縮率の方が表面層の収縮率より

- 5 も大きい場合には、シート基材は表皮の元の面積に対し収縮しているため表面層が少しあまり感を持ち、銀面の突っ張り感がないソフトなシート状物を得ることができる。表面層の元の面積に対するシート基材の収縮が少ない場合には、その表面層との面積差が小さく表面層のあまり感がほとんど無く銀面の突っ張り感を感じる傾向にある。一方、表面層の元の面積に対する基材の収縮が大きすぎる場合には、その表面層との面積差が大きすぎ、表面層のあまりからくるシワが多く発生し、外観の悪い表面となる傾向にある。

さらに得られた皮革様シート状物ー(II)は、その表面に高分子弹性体をグラビア処理したり、エンボス処理したりし、最表面をさらに整えることができる。

- また、本発明の製造方法では、このようにして得られたシート状物に揉み加工を15 施すことも好ましい。揉み加工の方法としては、例えばシート状物をクランプに把持し、一方のクランプをシートに揉み変形が加わるように駆動させる方法、あるいは2つの組み合わさった突起を有するステーの間にシート状物を通しシート状物に突起を押し込みながら揉みほぐしを行う方法等が挙げられる。

- このようにして得られた本発明の皮革様シート状物ー(II)は、高品位外観を20 有しながら銀面の突っ張り感がないソフトなものであり、かつ銀面のあまり感と、折り曲げ時的小皺外観を有するものとなる。

3) 表皮層の構造およびその形成

- 本発明の皮革様シート状物ー(I)および(II)の第1基体層側の表面には表皮層を形成させることができる。表皮層は皮革様シート状物の目的や用途に応じて、その構造や形態が選択される。その表皮層としては、具体的には(i)充実表皮層、(ii)多孔質表皮層、(iii)充実層および多孔質層よりなる複合表皮層および(iv)スウェード調表面を有する表皮層がある。以下これら表皮層の構造および形成方法について説明する。

(i) 充実表皮層

充実表皮層が表皮層である場合、皮革様シート状物は、充実表皮層／第1基体層／第2基体層の順に構成される。

- (i) 充実表皮層は、通常人工皮革の表面に形成される層であればよく、高分子弾性体の溶液または分散液をシート基材上にラミネートあるいはコーティングすることにより形成することができる。充実表皮層の厚さは1～200μm、好ましくは3～100μm、特に好ましくは5～50μmの範囲であることが望ましい。充実表皮層をシート基材上に形成させる最も好ましい方法は、ラミネート法であり、具体的には、例えば高分子弾性体からなる溶液を離型紙上に流延し、ついで乾燥してフィルム化し、その後接着層となる高分子弾性体の溶液をその表面に再塗布し、その溶液が乾燥する前にシート基材と張りあわせ、加熱により乾燥、接着を行う方法である。この場合には表皮層は、海島型纖維が侵入した接着層と、海島型纖維が侵入していないフィルム層の二層から形成されており、表皮層が薄い場合にも纖維の毛羽が表面にでない利点がある。
- 充実表皮層に用いる高分子弾性体は、第1基体層に好ましく用いられる高分子弾性体と同様なものを用いることができるが、100%伸長モジュラスは390～1,500N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが小さい場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が低下する傾向にあり、逆に大きい場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなり、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。
- 充実表皮層に用いる高分子弾性体としては、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、スチレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、なかでもポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー等のポリウレタン系が好ましい。100%伸長モジュラスは390～1,500N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが、390N/cm²未満の場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が減少する

傾向にある。逆に、 $1,500\text{ N/cm}^2$ を越える場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなる傾向や、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。

- また、この高分子弾性体は、後の工程で用いる、海島型繊維の海成分のみを溶解する溶剤中に、浸漬した後の重量減少率が15重量%以下であることが好ましい。さらには10重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは7重量%以下であることである。重量減少率は小さい方が、処理後の表面外観をより良好とする傾向にある。重量減少率が大きすぎる場合、海島型繊維の海成分のみを溶解する該溶剤中で溶解現象が起こってしまい、シート状物の表面外観を維持しにくく傾向になる。

- さらに、充実表皮層の高分子弾性体は、海島型繊維の海成分のみを溶解する溶剤中で面積膨潤率2～160%の膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することで面積変化率において5%以下となりほぼ元の形状に戻る物を選定し用いることが好ましい。海島型繊維の海成分のみを溶解する溶剤中で面積膨潤率が大きい高分子弾性体は、その溶剤中で分子量の低い部分やその溶剤に対して溶解性のある部分の一部、またはその大半が溶解されてしまいフィルムとしての形状を維持することができなくなる傾向にある。また、そうならない場合でも繊維の海成分のみを溶解する溶剤中で面積膨潤率が大きい場合には、その膨潤時の変形が大きく処理後にその表面にシワ等の跡がランダムに残り不安定で外観の悪いシート状物になってしまう傾向にある。

- ここで、重量減少率や面積膨潤率を求める場合には、高分子弾性体の厚さ200μmのフィルムを作成し、処理を行う海島型繊維の海成分のみを溶解しうる該溶剤中に3分間浸漬した後のフィルムの面積および乾燥重量を測定する。例えば海成分としてポリエチレンを用いた場合には、溶剤としてはトルエンなどを用いて測定する。また、測定温度としては処理時の温度を用いればよく、例えば熱トルエンを用いる時は80℃が適当である。

本発明の皮革様シート状物の製造方法では、次いで海島型繊維の海成分を溶解しうる溶剤を用いて、その海成分を除去する。この溶剤は、極細型繊維の島成分

を溶解しないことが必要であり、表皮層に用いられる高分子弹性体を少量であれば溶解してもよいが、できれば溶解しないことが好ましい。

- またこのとき、海島型繊維の海成分を除去するのに併せてシート基材部分を元の面積より収縮させることが好ましい。基材を構成する不織布密度とその不織布
- 5 に含浸される高分子弹性体のモジュラスおよびその含浸付与量によってその収縮度合いを調整することができる。不織布密度を低く、また高分子弹性体のモジュラスを低く、さらにその含浸付与量を少なくすると収縮が大きくなる傾向になり、反対に不織布密度を高く、また高分子弹性体のモジュラスを高く、さらにその含
10 浸付与量を多くすると収縮しにくい傾向となる。そこでこれらの条件を最適化し、
基材部分を元の面積から2～20%収縮させることが好ましい。さらに好ましくは2～12%の範囲で収縮させることが望ましく、最も好ましくは2～7%の範囲で収縮させることが望ましい。

- 一方、表皮層を形成する高分子弹性体は、繊維の海成分を溶解しうる溶剤中で面積膨潤率で2～100%の膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することで面積
15 変化率が5%以下、さらに好ましくは2%以下となり、ほぼ元の形状に戻ることが好ましい。

- そして、シート基材の収縮率から表皮層の収縮率を引いた時の値は、1～25%であることが好ましい。さらには20%以下、最も好ましくは2～10%であることが好ましい。このようにシート基材の収縮率の方が表皮層の収縮率よりも大きい場合には、シート基材は表皮の元の面積に対し収縮しているため表皮層が少しあまり感を持ち、銀面の突っ張り感がないソフトなシート状物を得ることができる。表皮層の元の面積に対するシート基材の収縮が少ない場合には、その表皮層との面積差が小さく表面のあまり感がほとんど無く銀面の突っ張り感を感じる傾向にある。一方、表皮層の元の面積に対する基材の収縮が大きすぎる場合
25 には、その表皮との面積差が大きすぎ、表面のあまりからくるシワが多く発生し、外観の悪い表面となる傾向にある。

さらに得られた皮革様シート状物は、その表面に高分子弹性体をグラビア処理したり、エンボス処理したりし、最表面をさらに整えることができる。また、こ

のようにして得られたシート状物に揉み加工を施すことも好ましい。揉み加工の方法としては、例えばシート状物をクランプに把持し、一方のクランプをシートに揉み変形が加わるように駆動させる方法、あるいは2つの組み合わされた突起を有するステーの間にシート状物を通しシート状物に突起を押し込みながら揉みほぐしを行う方法等が挙げられる。

このようにして得られた本発明の皮革様シート状物は、高品位外観を有しながら銀面の突っ張り感がないソフトなものであり、かつ銀面のあまり感と、折り曲げ時の小皺外観を有するものとなる。

(ii) 多孔質層

10 この多孔質層は第1基体層側の表面に形成される多孔構造を有する表皮層である。従って表皮層が多孔質層である場合、皮革様シート状物は多孔質層／第1基体層／第2基体層の順に構成される。

多孔質中に存在する多数の孔の形状は、シート状物の表面に対して直角方向にカットした時の断面において、外接円の直径の内接円の直径に対する比が2以下であることが原則である。さらにはその直径の外接円／内接円の比は1.5以下であることが好ましい。また本発明では、その多孔を構成する各孔の形状がおよそ球形であることが特に好ましく、ここで各孔の形状が球形とは、その孔の形状が大略球形に近ければよく、さらには孔の壁面に凹凸が存在しない孔であることが好ましい。さらに比較的均一な大きさの孔が多く存在していることが特に好ましく、多孔質層における多孔構造は、高分子弾性体の湿式凝固法における三角形状の多孔構造を持ったものとは明らかに異なっており、独立多孔構造ではあるが、その一部の孔において部分的にそれぞれつながっていることが好ましい。

多孔質層は、上述のような多孔構造であるが、その多孔質層の表面には開孔部が存在する。開孔部の平均直径は3～50μmであることが好ましく、さらには5～30μmであることがより好ましく、もっとも好ましいのは10～20μmであることである。この表面の開孔部の平均直径が、3μmよりも小さいときその基材の通気性能が低下する傾向にある。一方この開孔部の平均直径が50μmより大きくなると表皮層の強度が弱くなり表面の耐摩耗性能や表皮の剥離性能が

低くなるなどの問題を発生しやすく、シート状物の表面外観においてもピンホールなどが目立つ傾向にある。ただし、ここでの直径は、開孔部が橢円状の場合には、表面に存在する開孔部の最大径で代表する。本発明のシート状物は柔軟なために変形しやすく、張力がかかって表面の開孔部の形が橢円となることが多いた

- 5 め、このような場合、その最大径が品質に大きく影響するためである。

さらに多孔質層を有する皮革様シート状物の表面に存在する開孔部の80%以上の直径が50μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは30μm以下であり、もっとも好ましいのは20μm以下である。そしてこのような孔が表面に存在する本発明の皮革様シート状物は、通気度が0.5リットル/cm²·h
10 r以上であることが、透湿度が2,000g/m²·24hr以上であることが好ましい。このとき耐久性等を考えると、上限としては通気量が10リットル/cm²·hr以下、透湿度が50,000g/m²·24hr以下程度であることが好ましい。

前記多孔質層は高分子弹性体から形成される。このような、多孔質層に用いる
15 高分子弹性体としては、第1基体層に使用されるものと同様のものを使用することができます。例えばポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、スチレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、なかでもポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・
20 ポリウレアエラストマー等のポリウレタン系が好ましい。100%伸長モジュラスは390~1,500N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが、390N/cm²未満の場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が減少する傾向にある。逆に、1,500N/cm²を越える場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなる傾
25 向や、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。

また、多孔質層に用いる高分子弹性体は耐溶剤性が高いことが好ましい。より具体的な例を挙げると、80℃の熱トルエン中に3分間浸漬した後の重量減少率が15重量%以下であることが、さらには10重量%以下であることが、最も好

ましくは7重量%以下であることが好ましい。

- また、多孔質層の密度は0.20～0.90g/cm³であることが好ましい。さらには0.29～0.75g/cm³、最も好ましくは0.37～0.67g/cm³である。密度が低すぎる場合には高分子弾性体の強度が弱くなり多孔質層における耐摩耗性能や表皮の剥離強力が低いものとなる傾向にあり、密度が高すぎると通気・透湿性能が発現しなくなる。さらには多孔質層の厚さが、1～200μmであることが好ましく、3～100μmであることがさらに好ましく、さらには5～50μmであることが最も好ましい。密度や厚さが小さいと密度が低すぎる時と同様に表面物性が低下する傾向にあり、逆に大きいと折り曲げ時の小皺外観等の高級外観が低下する傾向にある。

さらには、多孔質層の全体、または一部が架橋タイプの高分子弾性体から構成されていることも好ましい。架橋タイプを用いることによりその表面強度や耐溶剤性を高めることが可能である。

- 多孔質層を表皮層として形成させる1つの方法は、前述した皮革様シート状物の製造方法において、シート基材上に、高分子弾性体の溶液を塗布して凝固させる際、溶剤で溶解しうる微粒子を含む高分子弾性体の溶液を使用する方法である。凝固後に微粒子を溶解する溶剤を用いて、微粒子を溶解除去する方法により多孔質層が表面に形成される。

- また、ここで溶剤で溶解しうる微粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン類や、ポリエステル類が好ましく挙げられ、溶解性の面からはポリエチレン、特に低密度ポリエチレンが好ましい。また、ここで用いる溶剤は、高分子弾性体を溶解しないことが好ましい。またその微粒子の直径は200μm以下の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは100μm以下であり、もっとも好ましいのは、50μm以下である。平均粒度としては10～50μmであることが好ましく、もっとも好ましくは20～30μmである。

多孔質層の形成方法としては、種々の方法を用いることもできる。基本的には上記の微粒子が分散された高分子弾性体からなる溶液や分散液を、シート基材上

にラミネートあるいはコーティングすることにより先ず、層を形成させる。最も好ましい方法は、ラミネート法であり、具体的には、例えば溶解しうる微粒子が分散された高分子弹性体からなる溶液を離型紙に流延し、ついで乾燥してフィルム化し、そのフィルムの表面に高分子弹性体の溶液を再塗布し、その溶液が乾

- 5 燥する前にシート基材と張りあわせ、加熱により乾燥、接着を行う方法である。この場合には多孔質層となる層は、多孔構造を有する場合にも繊維の毛羽が表面にでない利点がある。

また、多孔質層に存在する微粒子の含有量は、高分子弹性体固形分重量に対し、2～300重量%であることが好ましい。さらには該微粒子の含有量が10～2
10 00重量%の範囲が好ましく、特に20～150重量%の範囲が最も好ましい。含有量が少ないと表皮層に多孔を形成することができるがその通気性および透湿性能が低く、一方含有量が多すぎるとその表面の強度が弱くなる上、さらに外観も悪くなる傾向が観られる。

また、多孔質層の形成に使用される高分子弹性体は、微粒子を溶解する溶剤中
15 に浸漬した後の重量減少率が15重量%以下であることが好ましい。さらには10重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは7重量%以下であることがある。重量減少率は小さい方が、処理後の表面の外観をより良好とする傾向にある。重量減少率が大きすぎる場合、微粒子を溶解する溶剤中で溶解現象が起つてしまい、その表面の外観を維持しにくい傾向になる。

- 20 前記した方法では、次いで微粒子を溶解する溶剤を用いて、層中の微粒子を溶解除去し、層中に多孔質構造を形成させる。このような溶剤としては、例えば微粒子成分にポリエチレンを用いた場合には、トルエンを用いることが好ましい。この溶剤は、基体や、表皮層に用いられている高分子弹性体を少量であれば溶解してもよいが、できれば溶解しないことが好ましい。このようにして層内の微粒子を溶解除去することにより、多孔構造を持った多孔質層が形成される。ここで、
25 多孔質層に形成された多孔構造は、通常の高分子弹性体の湿式凝固法における三角形状の多孔構造を持ったものとは明らかに異なり、その孔の形状が球形に近く比較的均一な大きさの孔が多く存在し、その一部の孔において部分的にそれぞれ

つながっている構造となっている。

微粒子の抽出効率を高めるために加熱した溶剤を用いるのも好ましい方法であり、処理温度としては75～100℃であることが好ましい。温度が高すぎると高分子弹性体の膨潤がおこりやすく、多孔質層が劣化する傾向にある。また、微
5 粒子を溶解除去する際には、シート基材をこのような溶剤中に含浸した後ニップするなどの方法により、層中から微粒子を積極的に追い出す方法であることが好ましい。ニップ回数としては3～10回繰り返し行なうことが、ニップ時のクリアランスとしてはシート全体の厚さの60～90%であることが好ましい。

さらには、シート状物の製造において海島型纖維の海成分を溶解する溶剤と、
10 微粒子を溶解する溶剤とが、同一の溶剤であることが好ましい。同一の溶剤を採用できる場合、同じ工程で処理することができ、省エネルギーの観点からも有効である。

また、海島型纖維の海成分等を溶解除去するとき、除去に併せてシート基材部分を元の面積より収縮させることが好ましい。一方、基材が収縮するのと逆に、
15 多孔質層を形成する高分子弹性体は、纖維の海成分のみを溶解する溶剤中で膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することでほぼ元の形状に戻ることが好ましい。
そして、シート基材の収縮率から多孔質層の収縮率を引いた時の値は、1～25%であることが好ましい。このようにシート基材の収縮率の方が多孔質層の収縮率よりも大きい場合には、シート基材は多孔質層の元の面積に対し収縮しているため多孔質層が少しあまり感を持ち、銀面の突っ張り感がないソフトなシート状物を得ることができる。多孔質の元の面積に対するシート基材の収縮が少ない場合には、収縮の面積差が小さく多孔質層のあまり感がほとんど無く銀面の突っ張り感を感じる傾向にある。一方、多孔質層の元の面積に対するシート基材の収縮が大きすぎる場合には、面積差が大きすぎ、多孔質のあまりからくるシワが多く発生し、外観の悪いシート状物の表面となる傾向にある。

得られた皮革様シート状物は、さらに揉み加工を施すことも好ましい。揉み加工の方法としては、例えばシート状物をクランプに把持し、一方のクランプをシートに揉み変形が加わるように駆動させる方法、あるいは2つの組み合わせた

突起を有するステーの間にシート状物を通しシート状物に突起を押し込みながら揉みほぐしを行う方法等が挙げられる。

このようにして得られた多孔質層を表皮層として有する皮革様シート状物は、通気、透湿、及び風合いに優れたものとなる。

5 (iii) 複合表皮層

表皮層が複合表皮層である場合、皮革様シート状物は、複合表皮層／第1基体層／第2基体層の順に構成される。この(iii)複合表皮層は、充実層および多孔質層の2種の層より形成される。この複合表皮層は充実層が表面側に位置する。

この複合表皮層を表面側に有する皮革様シート状物は、銀付調のシート状物となる。

複合表皮層を形成する充実層と多孔質層とは、ともに高分子弹性体が使用されるが、高分子弹性体の種類は両者共通でもよく、異なっていてもよい。このような高分子弹性体としては、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、スチレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、なかでもポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー等のポリウレタン系が好ましい。100%伸長モジュラスは300～1,500N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが、300N/cm²未満の場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が減少する傾向にある。逆に、1,500N/cm²を越える場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなる傾向や、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。

また、複合表皮層に用いる高分子弹性体は耐溶剤性が高いことが好ましい。より具体的な例を挙げると、80℃の熱トルエン中に3分間浸漬した後の重量減少率が0～25重量%の範囲であることが、さらには3～10重量%の範囲であることが好ましい。

複合表皮層のうち、最も表面に存在する充実層は、その表面に直径が5μm未満の微小開口部が存在することが好ましい。さらに好ましくは4μm未満の微小

開口部が存在するものであり、下限としては0.1 μm 以上、さらには0.3 μm 以上の微小開口部が存在するものであることが好ましい。開口部が5 μm 以上の場合には大きくなればなるほど通気・透湿性能は良好になっていくが、防水機能の特性値になる耐水圧が低くなるという問題点が出てくる。また、開口部の径

- 5 が小さい場合には皮革様シート状物における透湿性能が不十分となる傾向にある。

また、複合表皮層の表面に開口部が存在する場合その数は1 mm^2 あたり100～1,000個の範囲であることが好ましく、より好ましくは25～750個の範囲であり、もっとも好ましくは50～500個の範囲である。数が少ない場合、表面において均一な透湿性能がとれにくく、数が多い場合にはその透湿性能は良

- 10 好になっていくが、表皮層の強度が弱くなりシート状物の耐摩耗性能が低くなってしまう。

複合表皮層における充実層と多孔質層とは、皮革様シート状物の表面に対して直角方向にカットした時の断面の電子顕微鏡写真を撮ったときに空隙が観察されるかどうかで区別することができる。充実層では基本的に空隙は存在せず、おそらく多孔質層から表面に抜ける開口部が存在するのみである。この充実層の開口部は微小するために表面観察では認知されるものの、断面観察ではほとんど認知できない。

- さらに複合表皮層中の多孔質層の断面に平均直径が5～200 μm の空隙が多数存在する。さらには空隙の断面における平均直径は100 μm 未満であること
- 20 が好ましく、特に10～50 μm であることが好ましい。この空隙の平均直径が小さいとき、その基材の通気性能が低下する傾向にある。一方この空隙の平均直径が大きくなると表皮層の強度が弱くなり、耐摩耗性能や剥離性能が低くなるなどの問題を発生しやすい傾向にある。ただし、ここでの直径は、表皮層に垂直な断面を観察した場合の空隙を測定したものであり、必ずしも空隙の最大径を測定
- 25 したものではない。また空隙が楕円状の場合には、その空隙の最大径を直径とする。本発明のシート状物は柔軟なために変形しやすく、張力がかかって表面の開孔部が楕円となることが多く、このような場合、その最大径が品質に大きく影響するためである。

また、多孔質層の多孔を構成する各空隙は断面において、外接円の直径の内接円の直径に対する比が2以下であることが好ましい。さらにはその直径の外接円／内接円の比は1.5以下であることが好ましい。また本発明では、その多孔を構成する各空隙の形状がおおよそ球形であることが好ましく、ここで各空隙の

5 形状が球形とは、その空隙の形状が大略球形に近ければよく、さらには空隙の壁面に凹凸が存在しない孔であることが好ましい。さらに比較的均一な大きさの空隙が多く存在していることが好ましく、多孔質層における多孔構造は、高分子弾性体の湿式凝固法における三角形状の多孔構造を持ったものとは明らかに異なつており、独立多孔構造ではあるが、その一部の孔において部分的にそれぞれつな

10 がっていることが好ましい。

本発明の複合表皮層を有する皮革様シート状物では、充実層の表面と反対側の層（多孔質層）側には第1基層が存在する。

さらに本発明のシート状物における複合表皮層では、充実層および多孔質層の内部に纖維が侵入していないことが好ましい。纖維束が侵入していない充実層、
15 多孔層が表面側に存在することにより、表皮層全体が薄層であっても表面への極細纖維の毛羽発生を防ぐことができる。

さらには、複合表皮層の全体、あるいは特に多孔質層が架橋タイプの高分子弾性体から構成されていることも好ましい。架橋タイプの高分子弾性体を用いることによりその表面強度や耐溶剤性を高めることが可能である。

20 複合表皮層は、その充実層が1～50μmであることが好ましく、より好ましくは3～20μmであり、さらには5～20μmであることが最も好ましい。厚すぎると微小な開口部が存在している場合でも、透湿度が低下する傾向にあり、薄すぎると耐水圧が低下する傾向にある。また多孔質層の厚さが1～100μm、密度は0.20～0.90g/cm³であることが好ましく、0.3～0.7g
25 /cm³であることが好ましい。密度が低すぎる場合には高分子弾性体の強度が弱くなり、耐摩耗性能や剥離強力が低いものとなる傾向にあり、密度が高すぎると透湿性能が低下する傾向にある。さらには多孔質層の厚さが、2～100μmであることが好ましく、さらには3～50μmであることが最も好ましい。密度

や厚さが小さいと密度が低すぎる時と同様に表面物性が低下する傾向にあり、逆に大きいと折り曲げ時の小皺外観等の高級外観が低下する傾向にある。

本発明における複合表皮層を有する皮革様シート状物は、透湿度が $2,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以上であることが好ましい。上限は一般には $8,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であり、さらには $2,000 \sim 5,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ の範囲であることが好ましい。またこのように高い透湿度を有しながら、耐水圧が 1.9 kPa 以上であることが好ましい。上限としては 500 kPa 程度であるが、さらには $5 \sim 100\text{ kPa}$ の範囲であることが好ましい。本発明では皮革様シート状物の表面に微小開口部が存在し、かつ第1基体層に極細纖維が纖維束状態で存在することによって、このような相反する特性を高レベルで維持することが可能である。

本発明の複合表皮層を表皮層として有する皮革様シート状物の製造方法は、溶剤(1)に対する溶解性の異なる2つ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維と高分子弹性体からなるシート基材上に、溶剤(2)に対する膨潤率が $10 \sim 300\%$ である高分子弹性体(A)層と、溶剤(2)に溶解しうる微粒子を含有する高分子弹性体(B)層と、シート基材中に浸透している第1基体とからなる層を形成させ、次いで溶剤(1)を用いて海島型纖維の海成分を溶解除去して極細纖維化し、溶剤(2)を用いて微粒子を溶解除去する方法である。このとき溶剤(1)と溶剤(2)とは異なっていてもよいが、生産効率の点から共通であることが好ましい。また、高分子弹性体(A)と高分子弹性体(B)とは異なっていてもよいが、溶剤(2)に対する膨潤率が同程度である方が、風合いや接着の面から好ましい。

前記方法において用いられる、溶剤(1)に対する溶解性の異なる2つ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維としては、前記1)および2)で説明したものが使用される。

またこの海島型纖維と高分子弹性体からなるシート基材は、前記1)および2)で説明したものが使用される。

本発明の複合表皮層を有する皮革様シート状物の製造方法では、このようなシート基材上に高分子弹性体（A）層と、高分子弹性体（B）層と、第1基体層を形成する高分子弹性体層とからなる層を形成する。

この皮革用シート状物の製造方法に用いられる高分子弹性体は、上記1)およ
5 び2)の皮革用シート状物で記述した高分子弹性体と同様なものを用いることができる。

特に複合表皮層の高分子弹性体について述べると、100%伸長モジュラスは
300～1,500N/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラス
10 が小さい場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が低下する傾向にあり、逆に大きい場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなり、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が低下する傾向にある。

また高分子弹性体（A）は溶剤（2）に対する膨潤率が10～300%である
15 ことが必要である。この膨潤率は、より好ましくは15～250%の範囲であり、
もっとも好ましくは20～200%の範囲である。10%未満の場合、後に述べる高分子弹性体（B）層に溶剤（2）が浸透していきにくく、高分子弹性体（B）層の溶剤（2）で溶解される微粒子を十分に溶解することができず、高分子弹性体（B）層を多孔質にすることや、高分子弹性体（A）層に微小開口部を形成させることが困難になる。一方300%より大きい場合は溶剤中での表皮層
20 の変形が大きく、皮革様シート状物の外観が損なわれる。さらに、ここで用いる高分子弹性体は、溶剤中で面積膨潤率10～300%の膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することで面積変化率において5%以下となりほぼ元の形状に戻る物を選定し用いることが好ましい。高分子弹性体（B）も、微粒子を溶解するために高分子弹性体（A）と同じ膨潤率を有することが好ましい。逆に第1基体層を
25 構成する高分子弹性体は、接着力を向上させるために高分子弹性体（A）や（B）よりも膨潤率が低いことが好ましい。シート基材層を構成する高分子弹性体も、高分子弹性体（A）や（B）よりも膨潤率が低いことが好ましい。

さらに、複合表皮層に用られる高分子弹性体は耐溶剤性が高いことが好ましい。

より具体的な例を挙げると、80℃の熱トルエン中に3分間浸漬した後の重量減少率が0～25重量%の範囲であることが、さらには3～10重量%の範囲であることが好ましい。重量減少率は小さい方が、処理後の表面外観をより良好とする傾向にある。重量減少率が大きすぎる場合、溶剤中で溶解現象が起こってしまうい、その表面外観を維持しにくい傾向になる。

ここで、面積膨潤率や重量減少率を求める場合には、高分子弹性体の厚さ200μmのフィルムを作成し、処理を行う該溶剤中に3分間浸漬した後のフィルムで測定する。例えば溶解成分にポリエチレンを用いた場合には、溶剤としてはトルエンなどを用いて測定する。また、測定温度としては処理時の温度を用いればよく、例えば80℃の熱トルエンを用いるなどする。

また高分子弹性体（B）層には、溶剤（2）で溶解される微粒子を含有することが必要である。この微粒子は、前記2）で説明したものと同じ化合物のものが使用できる。高分子弹性体固形分重量に対して、該微粒子は3～300重量%の範囲で含有させることが好ましい。さらには該微粒子の含有量が10～200重量%の範囲が好ましく、特には20～150重量%の範囲が好ましい。含有量が少ないと、表面の微小開口部や内部の多孔が少なくなり透湿性能などが低下する。一方、含有量が多くなると微小開口や多孔が多くなり、強度が弱くなり剥離性能等が低下する。またその微粒子の直径は200μm以下の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは100μm以下であり、もっとも好ましいのは、50μm以下である。

本発明では、高分子弹性体と海島型繊維とからなるシート基材上に、高分子弹性体（A）層と、高分子弹性体（B）層と、第1基体層を形成する高分子弹性体の層とからなる表皮層を形成することが必要であるが、溶剤を用いて海島型繊維を極細繊維化する前には、一部に気泡などの独立発泡が第1基体層を形成する高分子弹性体の層の繊維の周辺に存在することは構わないが、基本的にこの層の海島型繊維と高分子弹性体には空隙が無いことが好ましい。空隙があった場合には、最終的に高分子弹性体が極細繊維束の外周を均質な間隔で包囲することができない。

複合表皮層の形成方法としては、種々の方法を用いることもでき、高分子弹性体を含む溶液や分散液を、シート基材上にラミネートあるいはコーティングすることにより複合表皮層とすることができます。最も好ましい方法は、ラミネート法であり、具体的には、例えば、高分子弹性体（A）を含む溶液を離型紙上に流延し、ついで乾燥してフィルム化し第一層を形成した上に、高分子弹性体（B）を含む溶液を離型紙上に流延し、ついで乾燥してフィルム化し第二層を形成し、その後第1基体層を形成する高分子弹性体の溶液を再塗布し、その溶液が乾燥する前にシート基材と貼りあわせ、加熱により乾燥、接着を行う方法である。この時第1基体層となる高分子弹性体は架橋剤を含んでいることが好ましい。またこの場合貼り合せる層は第一層（充実表皮層）、第二層（多孔質層）および第1基体層となる層の3層から形成されており、充実表皮層が薄い場合にも纖維の毛羽が表面にでない利点がある。

次いで溶剤（1）を用いて海島型纖維を極細纖維化し、溶剤（2）を用いて微粒子を溶解除去する。このとき極細纖維化と微粒子の溶解除去とはどちらを先に行つてもよいし、同時に行つてもよい。同時に行う場合には、先に述べたように溶剤（1）と溶剤（2）とが同一であることが好ましい。さらには、纖維の易溶解成分（海成分）と微粒子とは回収の観点から、同一であることが好ましい。同一成分を用いた場合、溶解した後その溶液から海成分を回収することが容易となりより環境に優しく好ましい。

溶解除去する際の抽出効率を高めるために加熱した溶剤を用いるのも好ましい方法であり、処理温度としては75～100℃であることが好ましい。温度が高すぎると高分子弹性体の膨潤がおこりやすく、複合表皮層が劣化する傾向にある。また、微粒子を溶解除去する際には、シートをこのような溶剤中に含浸した後ニップするなどの方法により、複合表皮層中から微粒子を積極的に追い出す方法であることが好ましい。ニップ回数としては3～10回繰り返し行なうことが、ニップ時のクリアランスとしてはシート状物全体の厚さの60～90%であることが好ましい。

この時溶剤処理する際に、シート基材部分を元の面積より収縮させることが好

ましい。シート基材を構成する不織布密度とその不織布に含浸される高分子弹性体のモジュラスおよびその含浸付与量によってその収縮度合いを調整することができる。不織布密度を低く、また高分子弹性体のモジュラスを低く、さらにその含浸付与量を少なくすると収縮が大きくなる傾向になり、反対に不織布密度を高く、また高分子弹性体のモジュラスを高く、さらにその含浸付与量を多くすると収縮しにくい傾向となる。そこでこれらの条件を最適化し、シート基材部分を元の面積から2～20%収縮させることが好ましい。さらに好ましくは2～12%の範囲で収縮させることが望ましく、最も好ましくは2～7%の範囲で収縮させることが望ましい。

一方、複合表皮層を形成する高分子弹性体は、溶剤中で面積の膨潤現象は起こるが、該溶剤を除去することで面積変化率が5%以下、さらに好ましくは2%以下となり、ほぼ元の形状に戻ることが好ましい。

そして、シート基材の収縮率から複合表皮層の収縮率を引いた時の値は、1～25%であることが好ましい。さらには20%以下、最も好ましくは2～10%であることが好ましい。このようにシート基材の収縮率の方が複合表皮層の収縮率よりも大きい場合には、シート基材は表皮の元の面積に対し収縮しているため複合表皮層が少しあまり感を持ち、銀面の突っ張り感がないソフトなシート状物を得ることができる。複合表皮層の元の面積に対するシート基材の収縮が少ない場合には、その複合表皮層との面積差が小さく表面層のあまり感がほとんど無く銀面の突っ張り感を感じる傾向にある。一方、表皮の元の面積に対するシート基材の収縮が大きすぎる場合には、その表皮との面積差が大きすぎ、表面層のあまりからくるシワが多く発生し、外観の悪い表面となる傾向にある。

さらに得られた皮革様シート状物は、揉み加工を施すことも好ましい。揉み加工の方法としては、例えばシート状物をクランプに把持し、一方のクランプをシートに揉み変形が加わるように駆動させる方法、あるいは2つの組み合わさった突起を有するステーの間にシート状物を通しシート状物に突起を押し込みながら揉みほぐしを行う方法等が挙げられる。

このようにして得られた複合表皮層を有する皮革様シート状物は、高品位外観

を有しながら銀面の突っ張り感がないソフトなものであり、かつ銀面のあまり感と、折り曲げ時の小皺外観を有している。さらに得られた皮革用シート状物の表面には、高分子弹性体（B）層に存在する粒子に由来する孔が表面に存在し、透湿性および耐水性に優れた銀付き調の皮革様シート状物となる。

5 (iv) スウェード調表面を有する表皮層

スウェード調表面を有する表皮層である場合、皮革様シート状物は、スウェード調表皮層／第1基体層／第2基体層の順に構成される。

ここでスウェード調外観とは、極細纖維の立毛を有するものであり、毛足長さが均質であることが好ましい。極細纖維の纖度としては、スウェード調外観を得

10 るためにも纖維シートの纖度と同じく、0.2 d tex 以下、特に好ましくは0.0001～0.05 d tex であることが好ましい。さらには表面が平滑、柔軟で、シャープなチョークマーク性を有するものであることが好ましい。

15 このようなスウェード調表皮層を有するシート状物を製造する方法としては、従来公知のスウェード調、あるいはヌバック調の人工皮革を製造する方法を用いることができる。例えば、纖維シートに高分子弹性体を含浸、凝固させたシート基材中の海島型纖維を極細化させ、シート状物とした後、表面を研磨することで得ることができる。このとき立毛の長さや外観をコントロールすることは、纖維シートの見掛け密度を規制したり、高分子弹性体の含浸量を増やしたり、研磨条件をコントロールすることなどで可能である。

20 さらに、あらかじめ極細纖維束と高分子弹性体からなるシート状物の表面に、高分子弹性体の溶剤を含み、かつ極細纖維束の非溶剤である処理液を付与し、高分子弹性体の一部を溶解または膨潤させた後、乾燥し再固化させ、その後で起毛または整毛することも好ましい方法である。この方法によって表面毛羽の脱落を防止することができる。

25 高分子弹性体の溶剤を含む処理液としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の高分子弹性体の良溶媒またはこれらに水、アルコール、メチルエチルケトン、前記の高分子弹性体を一部混合したものが好ましく用いられる。

発明の効果

- 本発明によれば、(1) 従来の皮革様シート状物では持ち得なかった伸び止め感が強いにもかかわらず、ソフトでかつ低反発である天然皮革の物性に類似した
5 人工の皮革様シート状物、(2) 天然皮革に類似した銀面のあまり感と、折り曲げ時の小皺外観を有する銀付き調皮革様シート状物であり、かつ、そのような高品位外観を有しながら銀面の突っ張り感がないソフトな銀付き調皮革様シート状物および(3) 通気、透湿、および高品位外観を有する銀付き調皮革様シート状物およびこれらの皮革様シート状物の製造方法が提供される。
- 10 本発明の皮革様シート状物は、靴、衣料、家具、手袋などの材料に適している。

実施例

- 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。実施例で特段断りのない限りパーセント(%)、比率は重量%、または重量比率を示す。実施例における測定値はそれぞれ以下の方法によつたものである。

- (1) 厚さ
スプリング式ダイアルゲージ(荷重1. 18 N/cm²)にて測定する。
(2) 重量
20 10 cm × 10 cmに切断した試験片を、精密天秤にて測定する。
(3) 第1基体層厚さ
基材の断面電顕写真より測定し、平均値を採用する。
(4) 表皮層中の基材層以外の厚さ(フィルム層厚さ)
離型紙上に高分子弹性体溶液の目付をあわせて塗布した後、乾燥させた後のフ
25 イルムの厚さを測定し求める。
(5) 第1基体層中の高分子弹性体量(wet)
高分子弹性体を塗布した溶液目付けを第1基体層中の高分子量(wet)とした。

(6) 第1基体層中の纖維量

抽出前の基材の全体の厚さ a で、第1基体層厚さ（高分子弾性体の含浸層深さ） b を除して、第1基体層部分の比率を計算し、それに抽出後の纖維目付け（抽出前の目付け×未抽出纖維の構成比） c を掛けて、第1基体層（含浸層）

5 部分の纖維目付けを算出する。

$$(\text{第1基体層中の纖維量}) = (b/a) \times c$$

(7) 第2基体層中の纖維量

抽出前の基材の全体の厚さ a から第1基体層厚さ（高分子弾性体の含浸層深さ） b を引き、その値を全体の厚さ a で除して、第2基体層（未含浸層）部分の

10 比率を計算し、それに抽出後の纖維目付け（抽出前の目付け×未抽出纖維の構成比） c を掛けて算出する。

$$(\text{未含浸層部分の目付け}) = ((a - b)/a) \times c$$

(8) 5 %伸長応力 ($\sigma_{5\%}$) / 20 %伸長応力 ($\sigma_{20\%}$) / 引張強力 / 伸び
皮革様シート状物から採取したテストピースを、恒速伸長試験器で伸長試験し
15 5 %、20 %伸長時と破断時の荷重の値で示す。また、破断時の伸びも測定する。
テストピースは J I S - K - 6 5 5 0 5 - 2 - 1 に準拠する。

(9) 剥離強力

幅 2. 5 cm × 長さ 15 cm のテストピースの銀面層側に、同じサイズの平織り布をはりあわせた PVC シートをウレタン系接着剤で接着する。このテスト
20 ピースに 2 cm 間隔で 5 区間の印をつけ、恒速引張試験器で 5.0 mm/min の速度で剥離試験を行う。この時の剥離強力を記録計に記し 2 cm 間隔の 5 区間のそれぞれの部分の最小値を読み、その 5 点の平均値を幅 1 cmあたりに換算して表示する。

(10) 引裂

25 皮革様シート状物から採取したテストピースに切り込みを入れ、恒速伸長試験器で伸長試験し引裂時の荷重の変化を平均値で示す。

(11) 高分子弾性体の 100 %伸長応力

樹脂フィルム（厚さ約 0.1 mm）より採取したテストピースを、恒速伸長試

験器で 100% / min にて伸長試験し、100% 伸長時点の荷重を読み取り N / cm² 単位に換算する。テストピースは JIS-K-6301-2 号型ダンベル法に準拠する。

(12) 高分子弹性体の溶剤膨潤率

- 5 樹脂フィルム（厚さ約 200 μm）より採取した 15 cm × 15 cm に切断した試験片に 10 cm × 10 cm の正方形の印をつけ、80℃ のトルエン中に 3 分浸漬した後にこの印の部分の面積を求めその増加率を求める。

(13) 外観／挫屈感／ソフト感

- 表中の「外観」「挫屈感」「ソフト感」は、1～10 の 10 段階評価とする。
10 「5」が通常のもので、数が大きいほど優れていることを示す。

(14) 腰感

表中の「腰感」は 5 を普通とし、数が大きくなるほど腰があり、数が小さくなるほど腰がないとして、1 から 10 の 10 段階評価とする。

(15) 剛軟度（カンチレバー法）

- 15 サンプルとして 2 cm × 約 15 cm のものを使用し、JIS L-1096
6. 19. 1 に記載されている 45° カンチレバー法に準拠して測定した。単位は cmとした。

(16) 折り曲げ回復率

- 幅 1 cm × 長さ 9 cm のテストピースの表面を下側とし、測定台の端から 1
20 cm はみださせて置く。この後はみ出させた部分を上側に折り曲げ 9.8 N の荷重を載せ放置する。荷重をかけてからちょうど一時間後に荷重を解放し、解放してからちょうど 30 秒後にその折れ目が水平の台からどの程度まで回復しているかを分度器で測定する。水平まで回復した場合（180 度）を 100%、折れたままで変化がない場合を 0% とする。

25 (17) 摩耗

テープ摩耗試験器にてそれぞれ下記の方法にて測定する。

摩耗（減量）；摩耗輪 #280 荷重 9.8 N にて 100 回摩耗時の重量変化 (mg) を測定する。

磨耗（回数）；摩耗輪CS10荷重9.8Nにて外観3級までの回数を測定する。

摩耗（級）；摩耗輪CS10荷重9.8Nにて1万回処理した後の状態を5級から1級まで等級で示す。5級が一番磨耗が少ない。

（18）表面の孔数と孔の直径

5 表面及び断面に存在する孔の直径の求め方は、基材の表面及び断面を倍率1,000倍にて撮影した電顕写真より、単位面積（1mm²）当たりにおける孔の直径と個数を測定し、直径は平均値をもとめる。また、このときの孔が真円でない場合は、その孔の最大径を測定することとする。また、形状に関しては、断面写真よりその各孔の外接円と内接円の直径を測定し、その比（外接円／内接円）
10 を計算する。

（19）通気量

JIS P-8117の方法に準じて、ガーレのデンソメータを使用して測定した50cm³の空気が通過するのに要した時間から計算により「リットル/cm²・hr」の単位に換算した値である。

15 （20）耐水圧

JIS L-1092 高水圧法に準拠する。

（21）透湿度

JIS L-1099 A-1法 塩化カルシウム法に準拠する。測定は1時間で3回行いその平均値を求める。得られた値を24倍し1日（24時間）あたりの数値（g/m²・24hr）として求める。
20

（22）防汚性

5cm×5cmに切断した試験片の上に直径36mmの丸穴のある型板をのせ、円部分が試験片の中央に来るよう固定する。試験片の中央にタバコの灰を葉さじで3mg置き、指で右に25回、左に25回、計50回円を描くようすり込む。試験片を逆さまに向け余分な灰を落とした後、丸穴型板を取り除き、きれいな指で1回ずつ指を変えて3回汚れを拭き取り、さらに軽く水を含ませた脱脂綿で10回ワイピングし汚れの除去度合いを標準見本と比較し級判定を行う。
25
（5級が良、順に評価が下がり1級が不可）

この試験で使用するタバコの灰は、マイルドセブン（日本たばこ産業（株））の灰を乳鉢ですり潰したものを使用する。

実施例 1

- 5 島成分であるナイロンー6と海成分である低密度ポリエチレンとを50/50で混合紡糸し、纖度9.0 dtexの海島型の複合繊維を得た。得られた複合繊維を、カット長51mmにカットし原綿を得た。これをカードとクロスレイヤーを用いウェブとし、ニードルパンチングを1,000本/cm²実施し、次いで、150℃の熱風チャンバーで加熱処理し、基材が冷える前に30℃のカレンダー10 ロールでプレスし、目付け450g/m²、厚さ1.5mm、見かけ密度0.30 g/cm³の極細繊維形成性の海島型の複合繊維から形成された不織布（シート）を得た。

- 次に、100%伸長応力が1,080N/cm²の高分子弾性体（1）（ポリウレタン樹脂、クリスピントF50P、大日本インキ化学工業（株）製、固形分濃度30重量%）をジメチルホルムアミド（以下DMFとする）とメチルエチルケトンの混合溶液（混合比4:6）で希釈した含浸溶液（1）（濃度15%）を、溶液目付け150g/m²（wet）となるように先に得た不織布の表面に塗布し、シート中に充分しみこませた後、120℃の熱風チャンバーで乾燥した。さらに、同じ含浸溶液（1）を目付け150g/m²（wet）となるように先ほど塗布した面に再度塗布し、シート中に充分しみこませた含浸層を形成させた後、140℃の熱風チャンバーで乾燥、凝固し、表面側のみに高分子弾性体（1）が含浸された含浸基材を得た。

- このとき含浸付与された高分子弾性体（1）は、充実した状態で表面側より平均120μmの深さまで分布していることを、電顕写真で確認した。基材厚さの25 8%である。また、使用した高分子弾性体（1）の有機溶剤に対する重量減少率は、トルエン（80℃、3分間）に対して1.6%であった。

その後、該含浸基材を80℃のトルエン中でディップとニップを繰り返して海成分のポリエチレン成分を溶解除去し、複合繊維の極細化を行った。その後、9

0 °Cの温水中で基材に含まれているトルエンを共沸除去し、120 °Cの熱風チャンバーで乾燥し、繊維が極細纖維化された皮革様シート状物を得た。

さらに得られた皮革様シート状物の樹脂が含浸付与された面に200 メッシュのグラビアロールで、含浸ポリウレタン樹脂の良溶媒であるDMFを20 g/m²付与、乾燥し、その表面を粒度#320の研磨ペーパーで研磨し表面繊維を起毛加工して立毛を有するスウェード調の皮革様シート状物を得た。

該スウェード調の皮革様シート状物を含金染料を用いて、染色を行った後、揉み加工をして仕上げた。得られたシート状物の断面を電顕写真で観察したところ高分子弹性体（1）と極細纖維束より形成される含浸層（第1基体層）と未含浸層（第2基体層）の構造形態は連続的に変化していた。また、含浸層（第1基体層）はおおよそ表面側より平均105 μmの深さまで分布していることが確認できた。その含浸層の繊維と高分子弹性体の比率は、29:71であり、さらにポリウレタン樹脂の存在しない未含浸部分（第2基体層）の繊維目付が207 g/m²であった。また、含浸層内では平均繊度0.005 d tex の極細纖維が約1,000本収束した纖維束状態で存在し、纖維束内部には高分子弹性体は存在しておらず、極細纖維束を包囲している高分子弹性体の空隙空間では、極細纖維が空間体積の50%を占めていた。

得られたシート状物はどの方向にも伸びにくく、カンチレバーによる剛軟度の値がタテ6.2 cm、ヨコ6.3 cmとなり折り曲げ方向の柔らかな素材の特徴がみられた。 σ_{20}/σ_5 の値はタテ3.7、ヨコ4.8と人工皮革として優れた値でありながら、折り曲げ回復率においてその値が5%とほとんど反発力がない値となった。得られた皮革様シート状物は、非常に柔らかく低反発な素材であり、持った時に高級で柔らかな天然皮革に類似していた。物性を表1に示す。

実施例2

実施例1と同じ、ナイロン-6と低密度ポリエチレンとの海島型の複合纖維を用い、目付けを高くし、ニードルパンチングを1,400本/cm²に変更した以外は同様にして、目付け570 g/m²、厚さ2.3 mm、見かけ密度0.25 g/cm³の不織布（シート）を得た。

次に、実施例1と同じ高分子弾性体(1)の含浸溶液(1)(濃度15%)を用い、溶液目付けを340g/m²(wet)に変更した以外は実施例1と同様に先に得た不織布の表面に塗布し、シート中に充分しみこませた後、120℃の熱風チャンバーで乾燥し、表面側のみに高分子弾性体が含浸された含浸基材を得た。このとき含浸付与された高分子弾性体(1)は、充実した形態で表面側より平均150μmの深さまで分布していることを、電顕写真で確認した。基材厚さの6.5%である。

その後、該含浸基材から実施例1と同じくポリエチレン成分を溶解除去し、繊維が極細化された皮革様シート状物を得た。

さらに得られた皮革様シート状物の表面を実施例1と同様に表面処理し、立毛、染色されたスウェード調の皮革様シート状物を得た。得られたシート状物の断面を電顕写真で観察したところ高分子弾性体(1)と極細繊維束より形成される含浸層(第1基体層)と未含浸層(第2基体層)の構造形態は連続的に変化していた。また、含浸層(第1基体層)はおおよそ表面側より平均128μmの深さまで分布していることが確認できた。また、含浸層内では極細繊維が繊維束状態で存在し、繊維束内部には高分子弾性体は存在しておらず、極細繊維束を包囲している高分子弾性体の空隙空間では、極細繊維が空間体積の50%を占めていた。得られたシート状物はその厚みに比して縦横斜めのどの方向にも伸びにくく、持った時に高級で柔らかな天然皮革に類似した非常に柔らかで低反発な素材であった。物性を表1に併せて示す。

実施例3

実施例1と同じ、ナイロン-6と低密度ポリエチレンとの海島型の複合繊維を用い、目付けを高くし、ニードルパンチングを1,400本/cm²に変更した以外は同様にして、目付け870g/m²、厚さ2.8mm、見かけ密度0.31g/cm³の不織布(シート)を得た。

次に、実施例1と同じ高分子弾性体(1)の含浸溶液(1)(濃度15%)を用い、溶液目付けを320g/m²(wet)となるように先に得た不織布の表面に塗布し、シート中に充分しみこませた後、120℃の熱風チャンバーで乾燥

し、ついで同じ含浸溶液を、先ほどと反対の面に、目付け 320 g/m^2 となるように表面に塗布し、シート中に充分しみこませた後、 120°C の熱風チャンバーで乾燥し、シートの中心部以外の基材両表面側のみが高分子弹性体（1）を含浸した両面含浸基材を得た。このとき含浸付与された高分子弹性体（1）は、充
5 実した形態で基材両表面側よりそれぞれ平均 $150\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで分布していることを、電顕写真で確認した。含浸深さは片面4.5%である。

その後、該含浸基材から実施例1と同様にポリエチレン成分を溶解除去し、纖維が極細化されたシート状物を得た。

その後、シート状物の高分子弹性体が含浸付与された両面を、それぞれ $200\text{ }\mu\text{m}$ メッシュのグラビアロールでDMFを 20 g/m^2 付与、乾燥し、ついでその両表面を粒度#320の研磨ペーパーで研磨し表面纖維を起毛加工した後、高分子弹性体の未含浸部分である厚みの半分の部位でスライスを行い、スウェード調の外観の皮革様シート状物を得た。

さらに得られた皮革様シート状物を実施例1と同様に処理し、立毛、染色され
15 たスウェード調の皮革様シート状物を得た。得られたシート状物の断面を電顕写真で観察したところ、高分子弹性体（1）と極細纖維束より形成される含浸層（第1基体層）と未含浸層（第2基体層）の構造形態は連続的に変化していた。また、含浸層（第1基体層）はおおよそ表面側より平均 $125\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで分布していることが確認できた。また、含浸層内では極細纖維が纖維束状態で存在
20 し、纖維束内部には高分子弹性体は存在しておらず、極細纖維束を包囲している高分子弹性体の空隙空間では、極細纖維が空間体積の50%を占めていた。

得られたシート状物はその厚みに比して縦横斜めのどの方向にも伸びにくく、低応力で変形しやすいが、少し伸びると伸びの止まるソフトな天然皮革特有の特徴がみられた。物性を表1に併せて示す。

25 実施例4

実施例2と同様の加工を行い纖維が極細化された皮革様シート状物を得た。

さらに得られた皮革様シート状物の表面を立毛化処理レスウェード調とする替わりに、銀面調とするために高分子弹性体層を表面に付与した。

- すなわち、高分子弾性体（2）として100%伸長応力が 325 N/cm^2 のポリウレタン樹脂（Cu 9430 NL、大日精化工業（株）製、固体分濃度30重量%）をDMFとメチルエチルケトンの混合溶液（混合比4：6）で希釈したフィルム層用溶液（1）（固体分濃度15%）を離型紙（AR-74M、厚さ0.5 25 mm、旭ロール（株）製）上に目付け 130 g/m^2 （wet）で塗布し、初めに100℃で3分間乾燥させた。次にこの得られたフィルム上に、100%伸長応力が 245 N/cm^2 の高分子弾性体（3）（クリスピントA 265、架橋型ポリウレタン樹脂、大日本インキ化学工業（株）製、固体分濃度65重量%）20部、100%伸長応力が 245 N/cm^2 の高分子弾性体（4）（クリスピントA 290、架橋型ポリウレタン樹脂、大日本インキ化学工業（株）製、固体分濃度45重量%）80部、イソシアネート系架橋剤（コロネットL、日本ポリウレタン（株）製）15部、架橋促進剤（クリスピオンアクセルT、大日本インキ化学工業（株）製）3部、DMF10部で配合したバインダー用溶液（1）を、目付け 100 g/m^2 （wet）で塗布し、その上に該皮革様シート状物の高分子弾性体（1）が含浸付与された面を貼り合わせ面として貼り合わせた後、100℃で30秒乾燥し、次いで70℃で48時間エージングを行った後、12時間放置冷却を行い、離型紙を分離し、表面に高分子弾性体の層を持った銀付調の皮革様シート状物を得た。
- さらにその後該シート状物の表皮層を有する表面に、100%伸長応力が 350 N/cm^2 のポリウレタン樹脂を200メッシュのグラビアロールで仕上げた後、柔軟剤を付与し、揉み加工を行った。
- 得られた皮革様シート状物の断面を電顕写真で観察したところ高分子弾性体が存在する含浸層（第1基体層）は表面側の接着層の下側よりさらに平均 $128\mu\text{m}$ の深さまで分布していることが確認できた。またその含浸層の繊維と高分子弾性体の比率は、27：73であり、さらに高分子弾性体の存在しない未含浸部分（第2基体層）の繊維目付が 266 g/m^2 であった。また、含浸層内では極細繊維が繊維束状態で存在し、繊維束内部には高分子弾性体は存在しておらず、極細繊維束を包囲している高分子弾性体の空隙空間では、極細繊維が空間体積の5

0 %を占めていた。

また、この皮革様シート状物は、挫屈感が良好であり、持った時に高級で柔らかな天然皮革に類似した非常に柔らかで低反発な素材であった。物性を表1に併せて示す。

5

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
厚さ mm	0.75	1.02	0.73	1.04
重量 g/m ²	283	378	266	441
第1基体層 厚さ μm	105	128	125	128
高分子量(wet)g/m ²	300	340	320	340
繊維量g/m ²	18	19	23	19
第2基体層 繊維量g/m ²	207	266	194	266
引張強力 縦 N/cm	138.1	115.3	119.3	157.0
横 N/cm	90.6	117.9	120.1	127.5
伸び 縦 %	71.0	80.0	83.0	86.0
横 %	93.0	97.0	95.0	116.0
5%伸長応力 σ ₅ 縦N/cm	11.5	3.2	2.7	3.5
横 N/cm	2.8	1.4	2.3	0.9
20%伸長応力 σ ₂₀ 縦N/cm	42.3	22.5	21.7	29.4
横 N/cm	13.3	12.5	16.3	9.4
σ ₂₀ /σ ₅ 縦/横	3.7/4.8	7.0/8.9	8.0/7.1	8.4/10.4
剥離強力 N/cm	15	15	13	17
引裂き 縦/横 N	66.0/69.0	71.5/57.0	58.0/55.0	73.0/55.5
外観	9	9	9	7
挫屈感	7	7	7	7
ソフト感	9	9	9	9
こし感	2	2	2	4
剛軟度 縦/横	6.2/6.3	6.2/6.3	5.9/5.8	6.4/6.2
折り曲げ回復率 %	5	9	4	51
磨耗(減量) mg	54.8	48.5	55.7	—

比較例 1

実施例1と同じ、ナイロン-6と低密度ポリエチレンとの海島型の複合繊維を用い、目付けを高くし、ニードルパンチングを1,400本/cm²に変更した以外は同様にして、目付け500g/m²、厚さ1.5mm、見かけ密度0.3

$3 \text{ g}/\text{cm}^3$ の不織布を得た。

次に、実施例 1 で用いた高分子弾性体（1）を、実施例 1 と異なり DMF のみで溶解した含浸溶液（2）（濃度 15%）を、溶液目付け $870 \text{ g}/\text{m}^2$ (wet) となるように含浸させ、10% DMF 水溶液中に浸漬して、湿式凝固させた。

- 5 この後 40°C の温水中で十分洗浄し、高分子弾性体の含浸基材を得た。このとき含浸付与された高分子弾性体（1）は、多孔化した形態で全層に平均的に分布していることを電顕写真で確認した。

その後、該含浸基材から実施例 1 と同様にポリエチレン成分を溶解除去し、繊維が極細化された皮革様シート状物を得た。

- 10 さらに得られた皮革様シート状物の表面を実施例 1 と同様に表面処理し、立毛、染色されたスウェード調の皮革様シート状物を得た。得られたシート状物の断面を電顕写真で観察したところ高分子弾性体はシート全層に存在しており、構造形態に変化がないことが確認できた。またその繊維と高分子弾性体の比率は、6 : 34 であり、さらに高分子弾性体の存在しない未含浸部分は存在しなかった。
- 15 得られたシート状物は、折り曲げ方向に柔らかく、低応力で変形しやすい特徴がみられたものの、折り曲げ回復率においては 79% と反発の強い素材であり、従来からある柔らかな人工皮革の同じ風合いであった。物性を表 2 に示す。

比較例 2

- 比較例 1 で用いた 100% 伸長応力が $1,080 \text{ N}/\text{cm}^2$ の高分子弾性体
- 20 (1) の含浸溶液（2）の替わりに、高分子弾性体（1）と 100% 伸長応力が $600 \text{ N}/\text{cm}^2$ の高分子弾性体（2）を 30 : 70 となる比率で、DMF 中に溶解した含浸溶液（3）（濃度 13%）を用い、含浸溶液目付けを $776 \text{ g}/\text{m}^2$ (wet) とする以外は比較例 1 と同様にして繊維が極細化された皮革様シート状物を作成した。
- 25 さらに得られた皮革様シート状物の表面を今度は実施例 3 と同様に両面表面処理し、両面に立毛を有するスウェード調の皮革様シート状物を得た。次いで厚みの半分でスライスを行う事によって表面がスウェード調の外観の皮革様シート状物を得た。

- さらに得られた皮革様シート状物を実施例3と同様に処理し、染色されたスウェード調の皮革様シート状物を得た。得られたシート状物の断面を電顕写真で観察したところ多孔の高分子弹性体が基材全層に均一に存在していることが確認できた。またその繊維と高分子弹性体の比率は、71:29であり、さらに高分子弹性体の存在しない未含浸部分は存在しなかった。またこのシート状物は折り曲げ方向に非常に柔らかいものの、伸び止め性が低いにもかかわらず、折り曲げ回復率が85%と反発が強く、引裂き強力の低い素材であった。物性を表2に併せて示す。

比較例3

- 10 実施例1と同じ、ナイロン-6と低密度ポリエチレンとの海島型の複合繊維を用い、目付けを低くした以外は同様にして、目付け 370 g/m^2 、厚さ1.4mm、見かけ密度 0.26 g/cm^3 の不織布を得た。
次いでこの不織布を、100%伸長応力が $1,080\text{ N/cm}^2$ の高分子弹性体(1)と、100%伸長応力が $2,750\text{ N/cm}^2$ の高分子弹性体(5)
- 15 (ポリウレタン樹脂、クリスピントF300TD、大日本インキ化学工業(株)製、固体分濃度30重量%)との比率が6:4となるようにDMF中に溶解した含浸溶液(4)(固体分濃度15重量%)に浸漬・含浸し、含浸液の目付けが920g/m²(wet)になるよう余分な含浸液をスクイズし、引き続き100%伸長応力が $1,080\text{ N/cm}^2$ の高分子弹性体(1)と、100%伸長応力が 340 N/cm^2 の高分子弹性体(6)(ポリウレタン樹脂、クリスピントF700S、大日本インキ化学工業(株)製、固体分濃度30重量%)との比率が9:1となるようにDMF中に溶解した湿式コート溶液(1)(固体分濃度20重量%)を目付 150 g/m^2 (wet)となるように表面にコートした。次いでこの繊維と高分子弹性体とからなるシートを、12%のDMF水溶液中に浸漬し湿式凝固させた後、40℃の温水中で十分洗浄し、135℃の熱風チャンバーで乾燥して、海島型繊維と高分子弹性体からなる基材上に、高分子弹性体からなる表皮層を持った基材を得た。ここでの高分子弹性体はいずれも湿式凝固により連続多孔を有する多孔質となっており、また含浸付与された高分子弹性体は、

多孔化した形態で全層に均一に分布していることを、電顕写真で確認した。

- その後、得られた基材から、実施例1と同様にポリエチレン成分を溶解除去し、極細繊維と多孔高分子弹性体からなるシート状物を得た。さらに得られたシート状物の表皮層を有する面にエンボス加工しシボ柄を付与した後、100%伸長応力が 350 N/cm^2 のポリウレタン樹脂を200メッシュのグラビアロールで仕上げ塗布した後、柔軟剤を付与し、揉み加工を行った。
- 得られた銀面を有するシート状物は、そのシート状物の断面を電顕写真で観察したところ高分子弹性体が断面全層に均一に存在していることが確認できた。またその繊維と高分子弹性体の比率は、52:48であり、さらに高分子弹性体の存在しない未含浸部分は存在しなかった。また、このシート状物は、折り曲げ方向にしっかり感のある硬めの素材で腰はあるものの、ソフト性に欠け、折り曲げ回復率が83%と反発の強い素材であり、また、表面の銀面層における挫屈感もあまり良くないものであった。また、その表面にはコート層が平均 $230\mu\text{m}$ あるにも関わらず、含浸層の極細繊維に由来する毛羽が発生し、表面品位も低いものであった。物性を表2に併せて示す。

表2

	比較例1	比較例2	比較例3
厚さ mm	1. 10	0. 48	1. 05
重量 g/m ²	380	162	325
第1基体層 厚さ μm	ALL	ALL	ALL
高分子量(wet)g/m ²	870	388	920
繊維量g/m ²	250	125	185
第2基体層 繊維量g/m ²	—	—	—
引張強力 縦 N/cm	140.0	6.7	113.2
横 N/cm	136.0	4.2	91.4
伸び 縦 %	82	66	73
横 %	140	117	112
5%伸長応力 σ ₅ 縦N/cm	2.5	0.7	5.7
横 N/cm	0.7	0.1	1.3
20%伸長応力 σ ₂₀ 縦N/cm	24.2	2.8	30.5
横 N/cm	5.7	0.4	9.8
σ ₂₀ /σ ₅ 縦/横	9.7/8.1	3.9/4.8	5.4/7.5
剥離強力 N/cm	22	13	20
引裂き 縦/横 N	62.0/57.0	1.8/1.5	23.0/26.0
外観	7	7	2(毛羽)
挫屈感	6	6	5
ソフト感	7	7	5
こし感	6	5	7
剛軟度 縦/横	6.7/5.3	7.4/4.1	14.2/11.3
折り曲げ回復率 %	79	85	83
磨耗(減量) mg	105.6	180.0	—

実施例5

5 実施例1と同じ、ナイロン-6と低密度ポリエチレンとの海島型の複合繊維を用い、目付けと、ニードルパンチングを1,000本/cm²に変更した以外は同様にして、目付け約370g/m²、厚さ1.4mm、見かけ密度0.26g/cm³の不織布(シート)を得た。

10 次に、100%伸張応力が1,080N/cm²の高分子弹性体(1)のDMF溶液(固体分濃度15%)を、先に得た不織布に目付け920g/m²(wet)含浸し、12%のDMF水溶液中に浸漬し湿式凝固させた後、40℃の温水

中で十分洗浄し、135℃の熱風チャンバーで乾燥して、海島型の複合繊維と多孔質高分子弹性体からなる繊維シート基材を得た。

一方、実施例4と同じ100%伸張応力が325N/cm²の高分子弹性体

- (2) を用いたフィルム層用溶液(1)を用い離型紙(AR-74M、旭ロール
5 (株) 製)上に、塗布量、目付け250g/m²(wet)で塗布し、その上に
海島型繊維と多孔質高分子弹性体からなる繊維シート基材を貼り合わせた後、1
00℃で30秒乾燥し、次いで70℃で48時間エージングを行った後12時間
放置冷却を行い離型紙を分離し、表面に高分子弹性体からなる表皮層を持ったシ
ート状物を得た。

- 10 このとき基材に貼り合わせずに離型紙上に塗布、乾燥させた表皮用のフィルム
の厚さは29μmであり、密度は1.3g/cm³であった。またこの高分子彈
性体(2)のフィルム(厚さ200μm)を作成し、80℃のトルエン中で3分
浸漬した後の重量減少率は5.5重量%であり、そのときのフィルムの面積膨潤
率が113.2%であった。また、このフィルムからトルエンを完全に除去した
15 後の面積減少率は1.2%であり、80℃のトルエン中で処理を行っても外観の
変化が少ない高分子弹性体であった。

- その後、シート状物を80℃のトルエン中でディップとニップを繰り返して、
海島型繊維の海成分であるポリエチレン成分を溶解除去し、海島型繊維の極細化
を行った。次いで、90℃の温水中でシート状物に含まれているトルエンを共沸
20 除去し、120℃の熱風チャンバーで乾燥し、極細繊維と高分子弹性体からなる
シート状物を得た。この海成分除去工程でのシート状物の面積収縮率は、4%で
あった。

- さらに得られたシート状物の高分子弹性体からなる表皮層を有する面に、10
0%伸張応力が350N/cm²のポリウレタン樹脂を200メッシュのグラビ
25 アロールで仕上げ塗布した後、柔軟剤を付与し、揉み加工を行った。

得られた銀付き調の皮革様シート状物は、ソフトで腰があり、表面の銀面層に
高級な天然皮革に類似したあまり感が発現し、挫屈感も非常に良好なものとなっ
た。またこの表面における接着剥離性能は、29N/cmと非常に良好な結果が

得られた。さらに、該表面の断面を顕微鏡で観察したところ、第1基体層である表皮層内には基体を構成する極細纖維が纖維束状態で侵入し、第1基体層を構成する高分子弹性体が該纖維束の外周を包囲しているが、纖維束の内部には高分子弹性体が存在していなかった。またこの第1基体層内では、極細纖維と高分子弹性体は実質的に非接合化されており、纖維束の外周を包囲している高分子弹性体の空間間隙を、極細纖維が体積にして50%を占めていた。また、高分子弹性体からなる表皮層は多孔化していない充実層であり、その厚さは平均34.8μmであった。

また、シート状物の第1基体層以外の部分である第2基体層は、高分子弹性体および極細纖維束より形成され、高分子弹性体が該纖維束の外周を包囲しつつ該纖維束の内部には高分子弹性体が存在しないが、第1基体層に比べて該纖維束の外周を包囲する高分子弹性体の空隙空間の面積が大きい構造形態を有していた。また、第1基体層と第2基体層とは厚さ方向に沿って構造形態が連続的に変化していた。その物性を表3に示す。

15 実施例6

海島型の複合纖維と多孔質高分子弹性体からなる纖維シート基材を、実施例5と同様の方法で作成した。

一方、実施例4で用いた高分子弹性体(2)のフィルム層用溶液(1)(濃度15%)を離型紙(A.R.—74M、旭ロール(株)製)上に目付け100g/m²(wet)で塗布し、初めに100℃で3分間乾燥させた。このとき得られた高分子弹性体のフィルム層の厚みは平均11.5μmであり、密度は1.3g/cm³であった。

次に100%伸張応力が245N/cm²の架橋型の高分子弹性体を用いた実施例4と同じバインダー溶液(1)を、先に得られたフィルム層上に、塗布量130g/m²(wet)で塗布し、その上に海島型纖維と高分子弹性体からなる基材を貼り合わせた後、100℃で30秒乾燥し、次いで70℃で48時間エージングを行った後、12時間放置冷却を行い、離型紙を分離し、表面に高分子弹性体からなる表皮層を持ったシート状物を得た。

- このとき基材に貼り合わせずに離型紙上に塗布、乾燥させた表皮用のフィルム中、第1基材層となる接着層の厚さは $4.9\text{ }\mu\text{m}$ であり、密度は 1.0 g/cm^3 であった。またここで使用したバインダー溶液(1)から厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを作成し、 80°C のトルエン中で3分浸漬した後の重量減少率は2.6重量%であり、そのときのフィルムの面積膨潤率が96.0%であった。また、このフィルムからトルエンを完全に除去した後の面積変化率は0.8%となっており、 80°C のトルエン中で処理を行っても外観の変化が少ない高分子弹性体であることが確認できた。またこのフィルムをDMF溶液に 20°C 30分浸漬させたが、溶解率は5%以下であり不溶であった。
- その後、得られたシート状物を 80°C のトルエン中でディップとニップを繰り返し、海島型纖維の海成分であるポリエチレン成分を溶解除去し、海島型纖維の極細化を行った。その後、 90°C の温水中で基材に含まれているトルエンを共沸除去し、 120°C の熱風チャンバーで乾燥し、極細纖維と高分子弹性体からなるシート状物を得た。このときシート状物の面積収縮は3%であった。
- さらに得られたシート状物の表面に実施例5と同じく、ポリウレタン樹脂をグラビアロールで塗布し、柔軟剤を付与し、揉み加工を行った。
- 得られた銀付き調の皮革様シート状物は、ソフトで表面挫屈感の良好なものとなった。またこの表面における接着剥離性能は、 27 N/cm と非常に良好な結果が得られた。さらに、該表面の断面を顕微鏡で観察したところ、纖維と高分子弹性体からなる第1基材層の表面に、纖維を含まない充実表皮層が存在する以外は、極細纖維と高分子弹性体との関係は実施例5と同様であった。また、高分子弹性体からなる充実表皮層と第1基材層は、多孔化していない充実層であり、その厚さは平均 $65.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。うち充実表皮層の厚さが $11.5\text{ }\mu\text{m}$ 、第1基材層の厚さが $53.8\text{ }\mu\text{m}$ である。物性を表3に併せて示した。
- 実施例7
- 海島型の複合纖維と多孔質高分子弹性体からなる纖維シート基材を、実施例5と同様の方法で作成した。
- 一方、実施例4と同じ高分子弹性体(2)のフィルム層用溶液(1)(濃度1

5 %) を用い、離型紙 (A R—74M、旭ロール (株) 製) 上に目付け 60 g/m² (wet) で塗布し、初めに 100℃で 3 分間乾燥させた。このとき得られた高分子弹性体フィルム層の厚みは平均 6.9 μm であり、密度は 1.3 g/cm³ であった。

- 5 次に得られたフィルム上に、実施例 4 と同じバインダー溶液 (1) を、目付け 90 g/m² (wet) で塗布し、その上に海島型繊維と高分子弹性体からなる基材を貼り合わせた後、100℃で 30 秒乾燥し、次いで 70℃で 48 時間エージングを行った後、12 時間放置冷却を行い、離型紙を分離し、表面に高分子弹性体の層を持ったシート状物を得た。このとき基材に貼り合わせずに離型紙上に
- 10 塗布、乾燥させた表皮用のフィルム中、第 1 基体層でなる接着層の厚さは 34 μm であり、密度は 1.0 g/cm³ であった。

その後、実施例 6 と同様の加工を行い銀付き調皮革様シート状物として仕上げた。ポリエチレン成分除去工程でのシート状物の面積収縮は、6 % であった。

- 得られた銀付き調皮革様シート状物は、非常にソフトで、表面の銀面層に高級なあまり感が発現し挫屈感の良好なものとなった。またこの表面における接着剥離性能は、26 N/cm と良好な結果が得られた。さらに、該表面の断面を顕微鏡で観察したところ、実施例 6 と同様に極細繊維束が存在し、極細繊維と高分子弹性体との関係は実施例 6 と同様であった。極細繊維と高分子弹性体は実質的に非接合化されていた。また、高分子弹性体からなる充実表皮層と第 1 基体層は、
- 20 多孔化していない充実層であり、その厚さは平均 45.0 μm であった。充実表皮層が 6.9 μm、第 1 基体層が 38.1 μm である。物性を表 3 に併せて示した。

実施例 8

- 海島型の複合繊維と多孔質高分子弹性体からなる繊維シート基材を、実施例 5 と同様の方法で作成した。

一方、高分子弹性体の水分散液 (1) として、水分散タイプの高分子弹性体 (水性自己乳化型ポリウレタン樹脂、ハイドラン TMS-172、大日本インキ化学工業 (株) 製、固形分濃度 35 重量%) / 水分散性黒顔料 (DISPER

- S E HG-950、大日本インキ化学工業（株）製）／澆水性微粒子S-21
(メチル化シリカ含有量12%、松本油脂製薬（株）製、固形分濃度20重量%)／澆水性微粒子C-10（メチル化シリカ含有量5.9%、松本油脂製薬（株）製、固形分重量30%）／ウレタン系増粘剤（ハイドラン WLアシスターT1、大日本インキ化学工業（株）製）／イソシアネート系架橋剤（ハイドラン WLアシスターC3、大日本インキ化学工業（株）製）=100/5/30
/20/1/4（重量部）で配合した。この水分散液（1）を離型紙（AR-144SM、厚さ0.25mm、旭ロール（株）製）上に塗布厚300μm（wet）で塗布し、初めに70℃で3分間予備乾燥させた。このときのフィルム中の水含有量は60wt%であった。次いで95℃で3分間、120℃で10分間の3段階で乾燥を行い、厚さ0.10mm、目付59g/m²の高分子弹性体からなる、密度0.59g/cm³の独立多孔を有する多孔質シートを形成した。
- 次に、高分子弹性体の水分散液（2）として、水分散タイプの高分子弹性体（水性ポリウレタン樹脂、ハイドラン TMA-168、大日本インキ化学工業（株）製、固形分濃度45重量%）／水分散性黒顔料（DISPERSE HG-950）／ウレタン系増粘剤（ハイドラン WLアシスターT1）／イソシアネート系架橋剤（ハイドラン WLアシスターC3）=100/5/1/10（部）で配合した。この水分散液（2）を接着剤配合液として、水分散液（1）から得られた多孔質シート上に、塗布厚150μm（wet）で乾燥目付60g/m²となるように塗布した。塗布後、70℃で2分間予備乾燥を行い、海島型繊維と高分子弹性体からなる基材に貼り合わせ、熱シリンダー（表面温度130℃）に離型紙側を接触させて15秒間前加熱をかけ、その後クリアランス1.0mmの条件下で該熱シリンダーを用いて熱ニップし、さらに120℃で2分間のキュアリングを行った。さらに、50℃で24時間エージングを行ったあと、離型紙を分離し、表面に高分子弹性体からなる表皮層を持ったシート状物を得た。このとき基材に貼り合わせずに離型紙上に塗布、乾燥させた表皮用のフィルム中、第1基体層である接着層の厚さは46μmであり、密度は1.3g/cm³であった。

- その後、得られたシート状物を80℃のトルエン中でディップとニップを繰り返し、海島型繊維の海成分であるポリエチレン成分を溶解除去し、海島型繊維の極細化を行った。その後、90℃の温水中で基材に含まれているトルエンを共沸除去し、120℃の熱風チャンバーで乾燥し、極細繊維と高分子弹性体からなる
- 5 シート状物を得た。このときシート状物の面積収縮は、7%であった。
- さらに得られたシート状物の表面に実施例5と同じく、ポリウレタン樹脂をグラビアロールで塗布し、柔軟剤を付与し、揉み加工を行った。
- 得られた銀付き調皮革様シート状物は、ソフトで腰があり、表面の銀面層の挫屈感の良好なものとなった。またこの表面における接着剥離性能は、25N/c
- 10 mと良好な結果が得られた。さらに、該表面の断面を顕微鏡で観察したところ、さらに、該表面の断面を顕微鏡で観察したところ、実施例6と同様に極細繊維束が存在し、極細繊維と高分子弹性体は実質的に非接合化されていた。また、繊維束が侵入していない水分散体(1)からなる高分子弹性体フィルム層は多孔化しているが、繊維束が侵入している水分散体(2)からなる高分子弹性体接着層
- 15 (第1基体層)においては多孔化しておらず、その表皮層全体の厚みは平均154.5μmであった。フィルム層が100μm、第1基体層が54.5μmである。物性を表3に併せて示した。

比較例4

- 海島型の複合繊維と多孔質高分子弹性体からなる繊維シート基材を、実施例5
- 20 と同様の方法で作成した。

- 次いで、表皮層を有さない基材を80℃のトルエン中でディップとニップを繰り返して海島型繊維の海成分であるポリエチレン成分を溶解除去し、海島型繊維の極細化を行った。その後、90℃の温水中で基材に含まれているトルエンを共沸除去し、120℃の熱風チャンバーで乾燥し表面に高分子弹性体の層を持たない極細繊維と高分子弹性体からなる基材用シート状物を得た。

一方、実施例4と同じフィルム層用溶液(1)(濃度15%)を用い、離型紙(AR-74M)上に目付け130g/m²(wet)で塗布し、初めに100℃で3分間乾燥させた。このとき得られた高分子弹性体フィルム層の厚みは平

均 15.0 μm であり、密度は 1.3 g/cm^3 であった。

次に得られたフィルム上に、実施例 4 と同じバインダー溶液（1）を、目付け 100 g/m^2 (wet) で塗布し、その上に極細纖維と高分子弹性体からなる基材用シート状物を貼り合わせた後、100°Cで 30 秒乾燥し、次いで 70°C で 5 48 時間エージングを行った後、12 時間放置冷却を行い、離型紙を分離し、表面に高分子弹性体の層を持ったシート状物を得た。このとき基材に貼り合わせず 10 に離型紙上に塗布、乾燥させた表皮用のフィルム中、第 1 基体層である接着層の厚さは 37.7 μm であり、密度は 1.0 g/cm^3 であった。

その後得られたシート状物の表皮層を有する表面に、100%伸張応力が 35 10 0 N/cm^2 のポリウレタン樹脂を 200 メッシュのグラビアロールで仕上げた後、柔軟剤を付与し、揉み加工を行った。

得られた銀付き調皮革様シート状物は、挫屈感は良好であるものの、表面の突つ張り感があり堅い物となった。またこの表面における接着剥離性能は、18 N/cm と少し低い結果が得られた。さらに、該表面の断面を顕微鏡で観察したところ、表皮層に存在する極細纖維は、一部が束状に存在しているものの、極細纖維束中に高分子弹性体が入り込み、纖維と高分子弹性体が接合化されているもの 15 であった。また、表皮層を構成する高分子弹性体は非多孔構造であり、その厚さは平均 56.5 μm であった。物性を表 3 に併せて示した。

表3

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4
厚さ mm	1.06	1.11	1.15	1.25	0.97
重量 g/m ²	334	357	347	359	324
表皮層厚さ μm (うち基体層以外の厚さ)	34.8 (-)	65.3 (11.5)	45.0 (6.9)	154.5 (100.0)	56.5 (15.0)
第1基体層 厚さ	34.8	53.8	38.1	54.5	(41.5)
引張強力 縦N/cm 横N/cm	129.9 93.8	137.6 95.5	137.6 95.5	128.7 89.7	117.5 92.3
伸び 縦 % 横 %	72.0 99.0	78.0 117.0	78.0 117.0	79.0 109.0	70.0 107.0
σ_5 縦N/cm 横 N/cm	6.8 1.5	4.3 1.1	4.7 1.1	5.3 1.3	5.9 2.4
σ_{20} 縦N/cm 横 N/cm	34.9 11.1	31.4 8.5	31.4 8.5	30.6 9.5	31.0 11.5
σ_{20}/σ_5 縦/横	5.1/7.4	7.3/7.7	6.7/7.7	5.8/7.3	5.3/4.8
剥離強力 N/cm	29	27	26	25	18
外観	7	7	7	7	7
挫屈感	9	7	7	7	7
ソフト感	7	7	9	7	3
こし感	7	5	5	7	5
磨耗 回	5000	1万以上	5500	1万以上	5000
表面孔数 個/mm ²	0	0	0	0	0
通気量 1/cm ² ·hr	0	0	0	0	0
耐水圧 kPa	29.4	27.9	28.9	28.2	30.9
透湿度 g/cm ² ·24hr	120	150	130	170	140
防汚性 級	5	5	5	5	5

実施例 9

5 海島型繊維と多孔質高分子弹性体からなる繊維シート基材を、繊度8.8 dtexの海島型の複合繊維を用いた以外は実施例5と同様にして作成した。

一方、充実層用の高分子弹性体の溶液として、実施例4と同じ高分子弹性体(2)のフィルム層用溶液(1)(濃度15%)を用いた。

また多孔層用の高分子弹性体の溶液として、実施例4と同じ100%伸張応力が325N/cm²の高分子弹性体(2)を用い、高分子弹性体(2)100部、DMF40部、メチルエチルケトン60部で配合した溶液中にポリエチレンの微

粉末（フローセンUF-80 中位粒度20～30ミクロン）を20部分散させたフィルム層用配合液（2）を作成した。

またバインダー層用の配合液として、100%伸張応力が245N/cm²の架橋型ポリウレタン樹脂を使用した実施例4と同じバインダー用溶液（1）を用いた。

充実層用にフィルム層用溶液（1）を離型紙（AR-74M、旭ロール（株）製）上に、理論上の厚みが12.0μmとなるよう、塗布量目付け100g/m²（wet）で塗布し、70℃で3分間乾燥させた。次いでその上に、多孔層用のトルエンに溶解しないがよく膨潤する高分子弹性体（2）のフィルム層用配合液（2）を理論上の厚みが12.0μmとなるよう、塗布量目付け100g/m²（wet）で塗布し、70℃で3分間乾燥させた。さらにその上に接着用のバインダー溶液（1）を、理論上バインダー層の厚みが49.0μmとなるよう、塗布量目付け130g/m²（wet）で塗布し、その上にあらかじめ作成しておいた上記繊維シート基材を貼り合わせた後、100℃で30秒乾燥し、次いで70℃で48時間エージングを行った後12時間放置冷却を行い離型紙を分離し、表面側から充実した第一層、ポリエチレン微粒子を有する第二層、高分子弹性体のバインダー層からなる3層の表皮構造を持った基材を得た。

得られた3層の表皮構造を持った基材を80℃のトルエン中でディップとニップを繰り返して複合繊維の海成分である低密度ポリエチレン成分を溶解除去し、複合繊維の極細化を行うと共に、高分子弹性体の層に分散されているポリエチレンの微粉末成分を溶解除去し、第二層の多孔化を行った。その後、90℃の温水中で基材に含まれているトルエンを共沸除去し、120℃の熱風チャンバーで乾燥し、次いで柔軟剤、撥水剤を付与し揉み加工を行い、ソフトで表面挫屈感の良好な銀付き調皮革様シート状物を得た。

得られた銀付き調の皮革様シート状物の表面には、平均直径3.2μmの孔が単位面積（1mm²）当たり84個あてることを基材表面の電顕写真で確認した。また、この基材断面の電顕写真より、表皮層にあてている孔において外接円の直径の内接円の直径に対する比は1.1～1.7の範囲であることを確認し

た。このシートはソフトで表面挫屈感の良好なものとなった。またこのシートにおける通気性能は、低いものの、耐水圧は高く、空気も水も通さないシートであることが確認された。一方このシートの透湿性能は、良好な結果が得られ、表面からの水が進入しにくく内部の湿気を表面に透す機能を持ったシートであること
5 が確認できた。またこの基材の表面の防汚性は高く、汚れにくい表面であった。ここで得られた銀付き調皮革様シート状物の物性を表4にまとめた。

実施例10

バインダー層用の配合液として、実施例4のバインダー溶液(1)にポリエチレンの微粉末を配合した、高分子弹性体クリスピオンTA265 20部、高分子
10 弹性体クリスピオンTA290 80部、コロネットL 15部、クリスピオンアクセルT 3部、ジメチルホルムアミド 10部 の溶液中にポリエチレンの微粉末UF-80を10部分散させたバインダー溶液(2)を用いた以外は、実施例9と同様にして、皮革様シート状物を作成した。

得られた銀付き調皮革様シート状物の表面には、平均直径3.6 μmの孔が単位面積(1 mm²)当たり93個あいていることを基材表面の電顕写真で確認した。また、この基材断面の電顕写真より表皮層にあいている孔において外接円の直径の内接円の直径に対する比は1.1~1.6の範囲であることを確認した。このシートの厚みは、1.24mm重量は、436 g/cm²となり、ソフトで表面挫屈感の良好なものとなった。ここで得られた銀付き調皮革様シート状物の
20 物性を表4に併せて示した。

実施例11

第1層用の配合液として、実施例9と同じ充実層用のフィルム層用溶液(1)を用いる替わりに、実施例9の多孔層用のフィルム層用配合液(2)を用い、第3層用の配合液として、実施例10のポリエチレンの微粉末を含有するバインダー溶液(2)を用いた以外は、実施例9および実施例10と同じく3層の表皮層を有する皮革様シート状物を作成した。

得られた銀付き調の皮革様シート状物の表面には、平均直径5 μm以上の孔が単位面積(1 mm²)当たり1,000個以上あいていることを基材表面の電顕

写真で確認した。また、この基材断面の電顕写真より第1層が多孔層であることを確認した。また、この皮革様シート状物は、ソフトで表面挫屈感の良好なものとなった。この基材における通気度および透湿度は良好な結果が得られ、この基材を用いて作成した靴を着用するとその内部が蒸れにくい傾向のものとなった。

- 5 ここで得られた銀付き調皮革様シート状物の物性を表4に併せて示す。

表4

	実施例9	実施例10	実施例11
厚さ mm	1.23	1.24	1.21
重量 g/m ²	432	436	429
第1層(表皮層)厚さ μm 微粒子添加の有無	12.0 無し	12.0 無し	12.0 有り
第2層(表皮層)厚さ μm 微粒子添加の有無	12.0 有り	12.0 有り	12.0 有り
第1基体層(ハインダー層)厚さ μm 微粒子添加の有無	49.0 無し	49.0 有り	49.0 有り
外観	7	7	7
挫屈感	7	7	7
ソフト感	8	8	8
磨耗 級	4	4	3
表面孔数 個/mm ²	84	93	1000以上
表面孔径 μm	3.2	3.6	5以上
通気量 l/cm ² ·hr	0.04	0.05	1.80
耐水圧 kPa (mmH ₂ O)	25.5 (2600)	26.5 (2700)	6.9 (700)
透湿度 g/cm ² ·24hr	2120	2700	4080
防汚性 級	4	4	3

請求の範囲

1. 極細纖維束を含む基体よりなる皮革様シート状物であつて、該基体は、
 - (1) 高分子弹性体および極細纖維束より形成され、高分子弹性体が該纖維束の外周を包围しつゝ該纖維束の内部には高分子弹性体が存在しない構造形態を有する第1基体層および
 - (2) 極細纖維束より実質的に形成される構造形態を有する第2基体層(A)よりなり、
 - (3) 第1基体層と第2基体層とは、厚さ方向に沿つて第1基体層の構造形態と第2基体層(A)の構造形態は連続的に変化していることを特徴とする皮革様シート状物。
2. 該第2基体層(A)は、高分子弹性体および極細纖維束より実質的に形成される構造形態を有する請求項1記載の皮革様シート状物。
15
3. 該第1基体層側の表面は、充実表皮層、多孔質表皮層または充実層および多孔質層よりなる複合表皮層である表皮層が形成されている請求項1記載の皮革様シート状物。
- 20 4. 該表皮層は厚さが1～200μmである請求項3記載の皮革様シート状物。
5. 該第1基体層側の表面は、スウェード調表面が形成されている請求項1記載の皮革様シート状物。
- 25 6. 第1基体層および第2基体層(A)の合計厚みが0.2～5mmである請求項1記載の皮革様シート状物。
7. 該皮革様シート状物の表面に対する直角断面において、第1基体層における

繊維束の外周を包囲する高分子弾性体の空隙空間の面積に対する繊維束の占める面積が40～80%である請求項1記載の皮革様シート状物。

8. 該第1基体層は、極細繊維束と高分子弾性体との割合が重量で10：90～
5 50：50の範囲である請求項1記載の皮革様シート状物。

9. 該極細繊維束は、平均繊度0.0001～0.1d texの極細繊維の10
～10,000本の集束体である請求項1記載の皮革様シート状物。

10 10. 該第1基体層における高分子弾性体は、トルエンに対する溶解率が15重
量%以下のポリウレタンである請求項1記載の皮革様シート状物。

11. 該第1基体層における高分子弾性体は多孔質弾性体である請求項1記載の
皮革様シート状物。

15

12. 溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細繊維形成性の
海島型繊維から実質的に形成されたシート上に、そのシートの一方の表面に高
分子弾性体溶液を塗布して含浸層を形成させ、高分子弾性体を凝固させ、次いで海
島型繊維の海成分を溶解しうる溶剤を使用して海成分を溶解除去することを特徴
20 とする皮革様シート状物の製造方法。

13. 該高分子弾性体を乾式法により凝固させる請求項12記載の皮革様シート
状物の製造方法。

25 14. 溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細繊維形成性の
海島型繊維から実質的に形成されたシート上に、そのシートの両面に、中心部に
未含浸層が存在するように高分子弾性体溶液を塗布して含浸層を形成させ、高
分子弾性体を凝固させ、次いで海島型繊維の海成分を溶解しうる溶剤を使用して海

成分を溶解除去し、その後未含浸層をスライスして2分割することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

15. 該高分子弾性体は、トルエンに対する溶解率が15重量%以下のポリウレ
5 タンである請求項12記載の皮革様シート状物の製造方法。

16. 該高分子弾性体は、トルエンに対する溶解率が15重量%以下のポリウレ
タンである請求項14記載の皮革様シート状物の製造方法。

10 17. 極細纖維束を含む基体よりなる皮革様シート状物であつて、該基体は、
(1) 高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の
外周を包囲しつつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しない構造形態を有す
る第1基体層および

(2) 高分子弾性体および極細纖維束より形成され、高分子弾性体が該纖維束の
15 外周を包囲しつつ該纖維束の内部には高分子弾性体が存在しないが、第1基体層
に比べて該纖維束の外周を包囲する高分子弾性体の空隙空間の面積が大きい構造
形態を有する第2基体層(B)よりなり、
(3) 第1基体層と第2基体層(B)とは、厚さ方向に沿って第1基体層の構造
形態と第2基体層(B)の構造形態は連続的に変化していることを特徴とする皮
20 革様シート状物。

18. 該第1基体層側の表面は、充実表皮層、多孔質表皮層または充実層および
多孔質層よりなる複合表皮層である表皮層が形成されている請求項17記載の皮
革様シート状物。

19. 該表皮層は厚さが1~200μmである請求項18記載の皮革様シート状
物。

20. 該第1基体層側の表面は、スウェード調表面が形成されている請求項17記載の皮革様シート状物。
21. 第1基体層および第2基体層の合計厚みが0.2～5mmである請求項15記載の皮革様シート状物。
22. 該皮革様シート状物の表面に対する直角断面において、第1基体層における纖維束の外周を包囲する高分子弾性体の空隙空間の面積に対する纖維束の占める面積が40～80%である請求項17記載の皮革様シート状物。
10
23. 該皮革様シート状物の表面に対する直角断面において、第2基体層における纖維束の外周を包囲する高分子弾性体の空隙空間の面積に対する纖維束の占める面積が40%未満である請求項17記載の皮革様シート状物。
- 15 24. 該第1基体層は、極細纖維束と高分子弾性体との割合が重量で10：90～50：50の範囲である請求項17記載の皮革様シート状物。
25. 該極細纖維束は、平均纖度0.0001～0.1d texの極細纖維の10～10,000本の集束体である請求項17記載の皮革様シート状物。
20
26. 該第1基体層における高分子弾性体は、トルエンに対する溶解率が15重量%以下のポリウレタンである請求項17記載の皮革様シート状物。
27. 該第1基体層における高分子弾性体は多孔質弾性体である請求項17記載の皮革様シート状物。
25
28. 溶剤溶解性の異なる2もしくはそれ以上の成分からなる極細纖維形成性の海島型纖維から形成されたシート中に、高分子弾性体(a)溶液を含浸させて高

分子弾性体を凝固して纖維シート基材を得、このシート基材の表面にその表面層における海島型纖維を空隙なく包囲する高分子弾性体（b）からなる表面層を形成させ、次いで海島型纖維の海成分を溶解しうる溶剤を使用して海成分を溶解除去することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

5

29. 該高分子弾性体（a）および（b）は、トルエンに対する溶解率が15重量%以下のポリウレタンである請求項28記載の皮革様シート状物の製造方法。
30. 該高分子弾性体（a）および（b）は、そのフィルムのトルエンに対する面積変化率が5%以下である請求項28記載の皮革様シート状物の製造方法。
- 10 31. 該纖維シート基材の表面における高分子弾性体（b）からなる表面層の形成は、ラミネート法による請求項28記載の皮革様シート状物の製造方法。